



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Synteza, struktura i spektroskopia związków kompleksowych renu(V) z ligandami N, O-donorowymi

Author: Mariusz Wolff

Citation style: Wolff Mariusz. (2013). Synteza, struktura i spektroskopia związków kompleksowych renu(V) z ligandami N, O-donorowymi. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Instytut Chemii



mgr Mariusz Wolff

Synteza, struktura i spektroskopia
związków kompleksowych $\text{V}(\text{O})$ z ligandami N,O-donorowymi

Praca Doktorska

Promotor:

dr hab. Barbara Machura, prof. UŚ

Katowice 2013

*Składam serdeczne podziękowania
Pani dr hab. Barbarze Machurze, prof. UŚ
za opiekę naukową, poświęcony czas,
życzliwość i cierpliwość oraz za wszelką
pomoc okazaną mi w trakcie realizacji tej
pracy.*

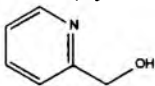
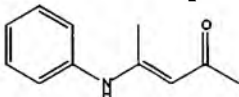
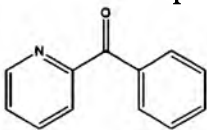
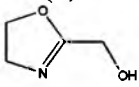
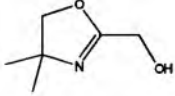
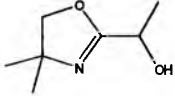
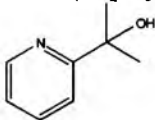
*Składam podziękowania za finansowe wsparcie
Narodowemu Centrum Nauki (grant nr UMO-
2011/03/N/ST5/04522)*

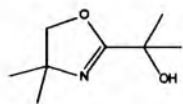
Spis treści

Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów	6
1. WSTĘP	12
2. WSPÓŁCZESNE ZAINTERESOWANIE RENEM I ZWIĄZKAMI KOMPLEKSOWYMI RENU	14
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA	19
3.1. Kompleksy renu(V) typu $[ReOX(N-O)_2]$	19
3.1.1. Metody otrzymywania	19
3.1.2. Charakterystyka strukturalna	25
3.1.3. Charakterystyka spektroskopowa	32
3.1.3.1. Widma IR	32
3.1.3.2. Widma UV-Vis	34
3.1.4. Właściwości katalityczne	41
3.1.4.1. $[ReOX(N-O)_2]$ jako katalizatory reakcji epoksydacji olefin	41
3.1.4.2. $[ReOX(N-O)_2]$ jako katalizatory reakcji przenoszenia atomu tlenu	44
3.2. Kompleksy renu(V) typu $[ReOX_2(N-O)(PPh_3)]$	55
3.2.1. Metody otrzymywania	55
3.2.2. Charakterystyka strukturalna	64
3.2.3. Charakterystyka spektroskopowa	71
3.2.3.1. Widma IR	71
3.2.3.2. Widma UV-Vis	73
3.2.4. Właściwości katalityczne	79
3.2.4.1. $[ReOX_2(N-O)(PPh_3)]$ jako katalizatory reakcji epoksydacji olefin	79
4. CEL I ZAKRES PRACY	81
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	82
5.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych	82
5.2. Metody otrzymywania kompleksów renu(V)	83
5.3. Metody analizy kompleksów renu(V)	103
5.3.1. Badania strukturalne	103
5.3.2. Badania spektroskopowe	103
5.3.3. Badania katalityczne	104
5.3.4. Obliczenia teoretyczne	104

6. PREZENTACJA I DISKUSJA WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH	106
6.1. <i>Metody otrzymywania kompleksów renu(V)</i>	106
6.2. <i>Charakterystyka spektroskopowa kompleksów renu(V)</i>	115
6.2.1. Spektroskopia IR	115
6.2.2. Spektroskopia NMR	118
6.2.3. Spektrometria mas	122
6.3. <i>Charakterystyka strukturalna kompleksów renu(V)</i>	123
6.3.1. Kompleksy $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$	123
6.3.2. Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$	129
6.3.3. Kompleksy $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$	137
6.4. <i>Struktura elektronowa kompleksów renu(V)</i>	145
6.4.1. Kompleksy $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$	145
6.4.2. Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$	154
6.4.3. Kompleksy $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$	173
6.5. <i>Spektroskopia elektronowa kompleksów renu(V)</i>	177
6.6. <i>Charakterystyka rozkładu ładunków w kompleksach renu(V)</i>	196
6.7. <i>Opis wiązania $[\text{Re} \equiv \text{O}]^{3+}$ w kompleksach renu(V) (NBO)</i>	201
6.8. <i>Badania katalityczne wybranych kompleksów renu(V)</i>	210
7. PODSUMOWANIE	217
8. LITERATURA	221
9. SPIS PUBLIKACJI AUTORA	231

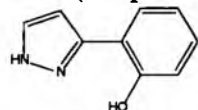
Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów

2-hmpy	— 2-(hydroksymetylo)pirydyna
	
2-Me-8-HOqn	— 8-hydroksy-2-metylochinolina
5-Br-7-Br-8-HOqn	— 5,7-dibromo-8-hydroksychinolina
5-Cl-7-Cl-8-HOqn	— 5,7-dichloro-8-hydroksychinolina
5-Cl-7-I-8-HOqn	— 5-chloro-7-jodo-8-hydroksychinolina
5-Cl-8-HOqn	— 5-chloro-8-hydroksychinolina
5-NO ₂ -8-HOqn	— 8-hydroksy-5-nitrochinolina
AgOTf	— trifluorometanosulfonian srebra
APOH	— 4-anilino-3-penten-2-on
	
bopy	— 2-benzoilopirydyna
	
C ₄ H ₇ NO ₂	— (4,5-dihydrooksazol-2-ylo)metanol
	
C ₆ H ₁₁ NO ₂	— (4,4-dimetylo-4,5-dihydrooksazol-2-ylo)metanol
	
C ₇ H ₁₃ NO ₂	— 1-(4,4-dimetylo-4,5-dihydrooksazol-2-ylo)etanol
	
C ₈ H ₁₁ NO	— 2-(2'-pirydylo)propan-2-ol
	
C ₈ H ₁₅ NO ₂	— 2-(4,4-dimetylo-4,5-dihydrooksazol-2-ylo)propan-2-ol



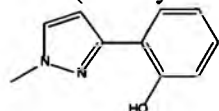
$C_9H_7N_2O$

— 2-(1*H*-pirazol-3-ylo)fenol



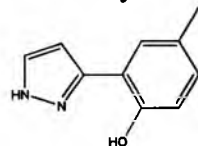
$C_{10}H_{10}N_2O$

— 2-(1-metylo-1*H*-pirazol-3-ylo)fenol



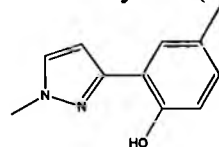
$C_{10}H_{10}N_2O$

— 4-metylo-2-(1*H*-pirazol-3-ylo)fenol



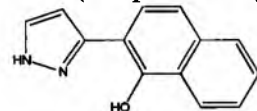
$C_{11}H_{12}N_2O$

— 4-metylo-2-(1-methyl-1*H*-pyrazol-3-ylo)fenol



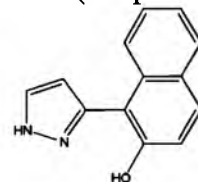
$C_{13}H_{10}N_2O$

— 2-(1*H*-pirazol-3-ylo)naftalen-1-ol



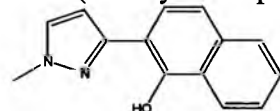
$C_{13}H_{10}N_2O$

— 1-(1*H*-pirazol-3-ylo)naftalen-2-ol



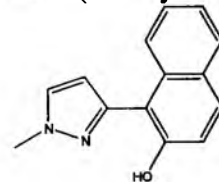
$C_{14}H_{12}N_2O$

— 2-(1-metylo-1*H*-pirazol-3-ylo)naftalen-1-ol



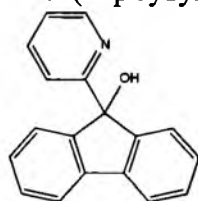
$C_{14}H_{12}N_2O$

— 1-(1-metylo-1*H*-pirazol-3-ylo)naftalen-2-ol



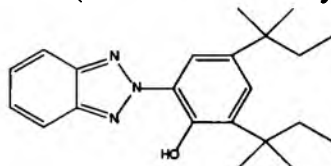
C₁₈H₁₃NO

— 9-(2'-pirydylo)fluoren-9-ol



C₂₂H₂₉N₃O

— 2-(2*H*-benzotriazol-2-yl)-4,6-di-*tert*-pentylofenol

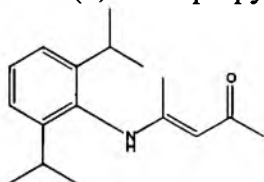


2,5-dipic

— kwas pirydyno-2,6-dwukarboksylowy

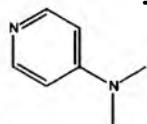
DiPOH

— 4-(2,6-diizopropylanilino)-3-penten-2-on



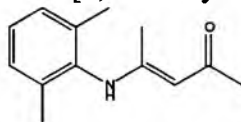
DMAP

— 4-dimetyloaminopirydyna



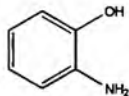
DPOH

— 4-[2,6-dimetyloanilino]-3-penten-2-on



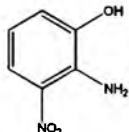
H₂ap

— 2-aminofenol



H₂anp

— 2-amino-3-nitrofenol

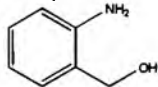


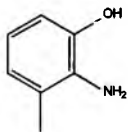
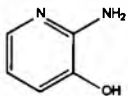
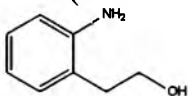
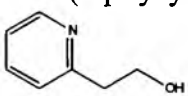
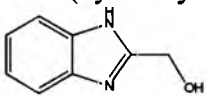
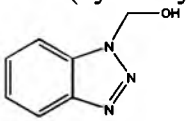
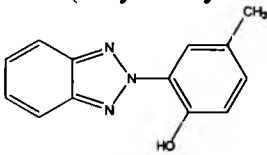
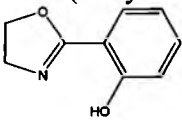
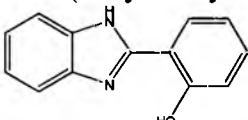
H₂hpic

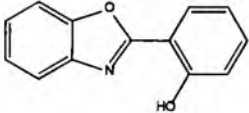
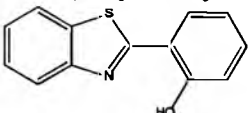
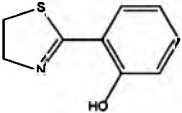
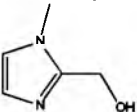
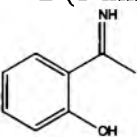
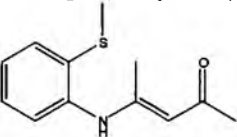
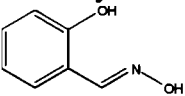
— kwas 3-hidroksypirydyno-2-karboksylowy

H₂map

— (2-aminofenylo)metanol

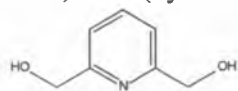


H ₂ pma	— 2-amino-3-metylofenol 
Hahp	— 2-amino-3-hydroksypirydyna 
H ₂ ep	— 2-(2-aminofenylo)etanol 
Hhep	— 2-(2-pirydylo)etanol 
Hhq _n	— 8-hydroksychinolina
Hhmbi	— 2-(hydroksymetylo)benzimidazol 
Hhmbt	— 1-(hydroksymetylo)benzotriazol 
Hhmpbt	— 2-(2-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazol 
Hhmquin-7-COOH	— kwas 8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy
Hhoz	— 2-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina 
Hhpbi	— 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol 
Hhpbo	— 2-(2-hydroksyfenylo)benzooksazol

	
Hhpbt	— 2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazol
	
Hhquin-2-COOH	— kwas 8-hydroksychinolino-2-karboksylowy
Hhquin-7-COOH	— kwas 8-hydroksychinolino-7-karboksylowy
Hthoz	— 2-(2'-hydroksyfenylo)-2-tiazolina
	
Hmi	— 2-(hydroksymetylo)-1-metyloimidazol
	
Hmoz	— 2-(2'-hydroksy-3'-metylofenylo)-2-oksazolina
Hmsa	— 2-(1-iminoetylo)fenol
	
MDO	— metylodioksoren(VII)
Me-sal	— <i>N</i> -metylosalicylidenoimina
MTO	— metylotrioksoren(VII)
MTPOH	— 4-[2-(metylotio)anilino]-3-penten-2-on
	
HOC ₆ H ₄ CH=NOH	— salicyloaldoksym
	
Ph-sal	— <i>N</i> -fenylosalicylidenoimina

2-pic — kwas pirydyno-2-karboksylowy

pydimH₂ — 2,6-bis-(hydroksymetylo)pirydyna



quin-2-c — kwas chinolino-2-karboksylowy

1. WSTĘP

Chemia renu to obecnie jedna z prężniej rozwijających się gałęzi chemii koordynacyjnej. Dwoma przełomowymi odkryciami, które bezsprzecznie przyczyniły się do gwałtownego rozwoju badań nad związkami kompleksowymi tego pierwiastka były: zastosowanie wskaźników izotopowych w naukach przyrodniczych, za co G. von Hevesy otrzymał Nagrodę Nobla w 1943 roku oraz otrzymanie przez W. Herrmanna w ilościach miligramowych metylotrioksorenu(VII) (MTO) – związku, który okazał się jednym z najbardziej efektywnych katalizatorów w syntezie organicznej.

Ren ma tę zaletę, że obok naturalnie występujących nieradioaktywnych izotopów ^{185}Re i ^{187}Re ma także radioaktywne izotopy. Dwa z nich, ^{186}Re i ^{188}Re , wykazują korzystne z punktu widzenia medycyny nuklearnej właściwości jądrowe. Obydwa te radioizotopy są emiterami promieniowania β^- o wysokiej energii i krótkim czasie połowicznego rozpadu, dzięki czemu związki radionuklidów ^{186}Re i ^{188}Re , w tym głównie połączenia koordynacyjne, znalazły szerokie zastosowania w terapii chorób nowotworowych. Badania nad nieradioaktywnymi kompleksami renu, szczególnie z biologicznie aktywnymi ligandami, dostarczają informacji o sposobie koordynacji ligandów organicznych do renu, a także o reaktywności tych kompleksów, co stanowi podstawę przy projektowaniu nowych radiofarmaceutyków znakowanych radioizotopami renu.

Drugi główny obszar zainteresowań wiąże się z badaniami naukowymi zainicjowanymi przez W. Herrmanna i dotyczy właściwości katalitycznych związków renu. Związki kompleksowe renu są katalizatorami wielu procesów i znajdują szerokie zastosowanie w syntezie organicznej.

W Instytucie Chemii Uniwersytetu Śląskiego badania naukowe w zakresie chemii renu zostały podjęte w latach 90-tych przez B. Machurę i koncentrowały się początkowo nad nitrozyłowymi związkami kompleksowymi renu, a później dotyczyły syntezy i charakterystyki nowych trikarbonylowych kompleksów renu(I) oraz oksokompleksów renu(V).

Przedmiotem moich badań są oksokompleksy renu(V) z bidentnymi N,O-donorowymi ligandami, a inspiracją tych badań w dużym stopniu stały się wyniki badań M. Abu-Omara potwierdzające wysoką aktywność katalityczną takich połączeń koordynacyjnych w reakcjach przenoszenia atomu tlenu (OAT).

W części pierwszej niniejszej rozprawy doktorskiej krótko scharakteryzowałem najważniejsze kierunki badawcze chemii koordynacyjnej renu oraz przedstawiłem dotychczasowe wyniki badań nad oksokompleksami renu(V) z N,O-donorowymi ligandami chelatowymi. Rezultaty swoich badań przedstawiłem i przedyskutowałem w części eksperymentalnej. Pragnę także nadmienić, że opisane w niniejszej rozprawie badania są fragmentem projektu badawczego drugiej edycji konkursu PRELUDIUM finansowanego przez NCN (nr UMO-2011/03/N/ST5/04522) pt.: "Oksokompleksy renu(V) jako nowe katalizatory reakcji przeniesienia atomu tlenu i epoksydacji olefin".

2. WSPÓŁCZESNE ZAINTERESOWANIE RENEM I ZWIĄZKAMI KOMPLEKSOWYMI RENU

Ren został odkryty w 1925 roku przez I. Tacke i W. Noddacka. Od tamtego czasu zainteresowanie renem i jego związkami kompleksowymi stale wzrasta, co wynika nie tylko z celów poznawczych, ale również i aplikacyjnych. Ren metaliczny mając wysoką temperaturę topnienia, dużą twardość i odporność na ścieranie, znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym do powlekania łopatek turbin silników odrzutowych oraz w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym w postaci stopu Pt-Re osadzonego na tlenku glinu jako katalizator procesu reformowania ropy naftowej. Używany jest również do wyrobu termoelementów (np. Pt/Pt-Re i Re-Ir/Ir) odznaczających się dużą siłą termoelektryczną oraz jako materiał do wytwarzania elektrod, tranzystorów i powłok galwanicznych na wyrobach jubilerskich [1–3].

Ren jako pierwiastek ma również tę zaletę, że obok naturalnie występujących nieradioaktywnych izotopów ^{185}Re i ^{187}Re ma także radioaktywne izotopy, z których dwa ^{186}Re ($E_{\text{max}} = 1.07 \text{ MeV}$, $t_{1/2} = 90 \text{ h}$) i ^{188}Re ($E_{\text{max}} = 2.12 \text{ MeV}$, $t_{1/2} = 17 \text{ h}$) wykazują szereg korzystnych z punktu widzenia medycyny nuklearnej właściwości jądrowych. Obydwa radioizotopy są emiterami promieniowania β^- o wysokiej energii i krótkim czasie połowicznego rozpadu, co stwarza możliwość zastosowania ich w terapii chorób nowotworowych. Co ważne, obydwie są także łatwe do pozyskania z powszechnie dostępnych generatorów wolframowych $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ lub z reaktorów jądrowych i są izolowane w postaci $^{186}\text{ReO}_4^-$ lub $^{188}\text{ReO}_4^-$ [4,5]. W terapii nowotworowej znajdują najczęściej zastosowanie połączenia koordynacyjne radionuklidów ^{186}Re i ^{188}Re . Preparatyka tych radiofarmaceutyków polega na redukcji jonów $^{186}\text{ReO}_4^-$ lub $^{188}\text{ReO}_4^-$ i skoordynowaniu przez odpowiedni układ ligandów (przede wszystkim chelatujących), który zarówno stabilizuje niższy stopień utlenienia renu, jak również znacząco warunkuje biologiczną dystrybucję farmaceutyku. Taka procedura nosi nazwę "błyskawicznego" zestawu "instant kits" i polega na tym, że odpowiednie ilości radioaktywnego roztworu $^{186}\text{ReO}_4^-$ lub $^{188}\text{ReO}_4^-$ są dodawane do wcześniej przygotowanej mieszaniny odpowiednich ligandów, reduktorów i stabilizatorów. Ligandem może być anion nieorganiczny lub cząsteczka organiczna, a biorąc pod uwagę trwałość utworzonego wiązania pomiędzy atomem centralnym a miejscem donorowym liganda synteza kompleksu może być jedno- lub dwuetapowa, to znaczy przez wymianę liganda. Syntezę radiofarmaceutyków prowadzi się w bardzo rozcieńczonych roztworach, a pełną charakterystykę strukturalną i spektroskopową tych związków uzyskuje się dzięki badaniom

nad nieradioaktywnymi kompleksami renu. Nieradioaktywne związki kompleksowe renu są także układami modelowymi dla technetu, którego wszystkie izotopy są promieniotwórcze, a którego gamma-promieniotwórczy izotop ^{99m}Tc jest powszechnie stosowny w diagnostyce medycznej. Chociaż dla większości typów guzów znane są metody preparatyki radiofarmaceutyków renu to istnieje ciągle zapotrzebowanie na nowe rozwiązania syntetyczne, w szczególności pożądane są związki kompleksowe renu zawierające w sferze koordynacji ligandy chelatujące z wolnymi grupami funkcyjnymi, do których można przyłączyć cząsteczki biologicznie aktywne. Tych nowych rozwiązań oczekuje się od chemików-syntetyków. Badania nad nieradioaktywnymi kompleksami renu, szczególnie z biologicznie aktywnymi ligandami, dostarczają informacji o sposobie koordynacji ligandów organicznych do renu, a także o reaktywności tych kompleksów, co stanowi podstawę przy projektowaniu nowych radiofarmaceutyków znakowanych izotopami renu [6–8].

Drugi, niemniej ważny obszar zainteresowań związkami renu jest związany z katalizą homogeniczną. Tutaj również dominują połączenia koordynacyjne. Kompleksy renu znajdują szerokie zastosowanie w wielu procesach katalitycznych oraz w syntezie organicznej [9–12]. Nie brakuje wśród związków renu i takich połączeń, które są stosowane jako materiały elektroluminescencyjne [13,14], sensory [15–19], sondy do monitorowania fotopolimeryzacji [20,21], przełączniki optyczne [22–26] lub nieliniowe materiały optyczne [27–29]. Poniżej przedstawiłem krótką charakterystykę związków kompleksowych renu w zależności od ich stopnia utlenienia z uwzględnieniem najważniejszych kierunków badawczych dla poszczególnych grup związków.

Ren występuje na licznych stopniach utlenienia, od –I do VII [30,31]. Na niskich stopniach utlenienia tworzy połączenia z ligandami mającymi zdolności σ -donorowo/ π -akceptorowe, np. z CO – kompleksy karbonylowe, a z N_2 – kompleksy diazotowe. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się kompleksy karbonylowe renu na niskich stopniach utlenienia, które są powszechnie stosowane w katalizie homogenicznej. Początkowo (do roku 2000) wykorzystywano je w katalizie jako twarde kwasy Lewisa, w reakcjach tworzenia wiązania C–C, w tym reakcji Friedela-Craftsa, reakcji aldolowej Mukaiyamy, allilacji aldehydów i kondensacji Knoevenagela. W przypadku reakcji Friedela-Craftsa katalizatory renowe pozwalają na przeprowadzenie jej w środowisku słabo kwasowym, podczas gdy standardowo reakcje Friedela-Craftsa wymagają silnie kwaśnego środowiska. Ponadto istotnym jest również fakt, iż niewielkie ilości wody obecnej w układzie reakcyjnym nie mają wpływu na ich kwasowość, podczas gdy kwasowość powszechnie stosowanych kwasów Lewisa, takich jak np. AlCl_3 w obecności wody gwałtownie spada. Od 2000 roku związki

karbonylowe renu stosowane są także w katalizie jako miękkie kwasy Lewisa, aktywując nienasycone węglowodory takie jak alkiny, alkeny i alleny. Związki karbonylowe renu wykazują również zdolność do aktywacji wiązań $C(sp^2)-H$ i $C(sp^3)-H$, ułatwiając wprowadzenie różnych grup funkcyjnych, bądź różnych podstawników bezpośrednio do wiązania węgiel-wodór. Karbonylki renu pozwalają na otrzymanie pochodnych indenu i izobenzofuranu w reakcjach cyklizacji przez aktywację wiązań $C-H$, co nie jest możliwe w przypadku zastosowania innych kompleksów metali przejściowych. Karbonylowe związki renu na niskich stopniach utlenienia sprzyjają również cyklizacji oksydacyjnej [32].

Na szczególną uwagę zasługują trikarbonylowe związki kompleksowe typu *fac*-[ReX(CO)₃L] (X = Cl, Br; L = bidentny N,N-donorowy ligand organiczny). Na potrzeby medycyny nuklearnej kompleksy trikarbonylowe otrzymuje się stosunkowo szybko i łatwo z $^{186}\text{ReO}_4^-$ lub $^{188}\text{ReO}_4^-$ poprzez prekursor *fac*-[Re(CO)₃(H₂O)₃]⁺. Z kolei *fac*-[ReX(CO)₃L] z nieradioaktywnym izotopem renu otrzymuje się w reakcji [Re(CO)₅Cl], głównie z ligandami N-donorowymi, zarówno monodentnymi jak i bidentnymi. Zainteresowanie tą klasą związków wynika również z ich wyjątkowych właściwości fotochemicznych i fotofizycznych, dzięki którym stosuje się je jako materiały elektroluminescencyjne w urządzeniach OLED, a także jako sensybilizatory, na przykład, w ogniwach fotogalwanicznych. Dzięki zastosowaniu ligandów o odpowiedniej stereochemii można otrzymać układy makrocycliczne o strukturze trójkąta, kwadratu, pięciokąta, sześciokąta, które zawierają wewnętrzne luki o rozmiarach molekularnych, co stwarza możliwości zastosowania ich jako sit molekularnych [15,16,33–36]. Trikarbonylowe związki kompleksowe renu(I) *fac*-[ReX(CO)₃L] są także wysoce efektywnymi i selektywnymi fotokatalizatorami reakcji redukcji CO₂, która może być jednym z rozwiązań zarówno dla niedoboru paliw kopalnych jak i problemu globalnego ocieplenia. Może stanowić nowe źródło węgla w miejsce paliw kopalnych, a także może ograniczyć postępujący wzrost stężenia dwutlenku węgla w atmosferze. W tym zakresie, na szczególną uwagę zasługują kompleksy *fac*-[ReX(bpy)(CO)₃] (X = Cl, Br, NCS) i *fac*-[ReX'(bpy)(CO)₃]⁺ (X' = PR₃) [37–41].

Wśród związków kompleksowych renu na +3 stopniu utlenienia na szczególną uwagę zasługują dwurdzeniowe i trójrzeniowe związki klasterowe z podwójnym, potrójnym lub poczwórnym wiązaniem między atomami renu [42]. Kompleksy typu [Re₂(μ-L-L)₄X₂] (L-L = bidentny ligand mostkujący, X = ligand terminalny) zawierające wiązanie wielokrotne ren-ren mogą być ciekawymi prekursorami do tworzenia połączeń o strukturze drutów molekularnych [43].

Ze względu na właściwości magnetyczne coraz większym zainteresowaniem cieszą się heterobimetaliczne związki Re(IV)/M(II) (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn). Szereg heterobimetalicznych Re(IV)/M(II) układów otrzymano wychodząc z $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ i $[\text{ReCl}_4(\text{mal})]^{2-}$ oraz odpowiedniego kationowego kompleksu miedzi(II), niklu(II), kobaltu(II), żelaza(II) lub manganu(II) [44]. W tego typu połączeniach między centrami paramagnetycznymi, jakimi są jony Re(IV) i M(II) mogą występować oddziaływania ferro- lub antyferromagnetyczne. Jon Re(IV) posiada szereg korzystnych z punktu widzenia magnetyzmu molekularnego właściwości. Przede wszystkim ren(IV), jako jon o konfiguracji $5d^3$, zwykle tworzy związki o geometrii oktaedrycznej, które są stosunkowo stabilne wobec procesów redoks i obojętne wobec substytucji ligandów. Duża anizotropia magnetyczna wynikająca ze sprzężenia spinowo-orbitalnego charakterystycznego dla jonów metali $5d$ oraz wyraźniejsze rozmycie orbitali d gwarantują silniejsze oddziaływania magnetyczne. Ponadto najniższym poziomem elektronowym jest $^4A_{2g}$ z trzema niesparowanymi elektronami, a brak orbitalnego momentu pędu likwiduje wszelkie komplikacje związane z wysoką wartością stałej sprzężenia spinowo-orbitalnego ($\lambda = 1000 \text{ cm}^{-1}$ dla wolnego jonu). Przykładowymi kompleksami tego typu są $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{M}(\text{dpphen})_2]$ (M = Ni, Co, Fe, Mn), $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{M}(\text{dpphen})_2]$ (M = Ni, Co, Fe), $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$, $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{Cu}(\text{bipy})_2]$, $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{Cu}(\text{phen})_2]$, $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-mal})\text{Cu}(\text{phen})_2]$ [45–49].

Natomiast na wyższych stopniach utlenienia (+5, +6 i +7) dominują połączenia z ligandami mającymi zdolności π -donorowe. Najliczniej reprezentowaną i najbardziej zróżnicowaną zarówno pod względem struktury jak i właściwości fizykochemicznych grupę połączeń stanowią oksokompleksy. Ze względu na liczbę atomów centralnych i ligandów oksozwiązki te dzieli się na:

- jednordzeniowe – wśród nich można wyróżnić monooksokompleksy MO^{n+} , dioksokompleksy MO_2^{n+} z liniową (izomer *trans*) lub kątową (izomer *cis*) budową ugrupowania oksokationowego oraz trioksokompleksy MO_3^{n+} o budowie *cis,cis* lub *cis,trans* ugrupowania oksokationowego.
- dwu i wielordzeniowe – wśród nich zarówno z pojedynczym liniowym lub kątowym (M_2O^{n+} , $\text{M}_2\text{O}_3^{n+}$ i $\text{M}_2\text{O}_5^{n+}$) jak i podwójnym mostkiem tlenowym ($\text{M}_2\text{O}_2^{n+}$, $\text{M}_2\text{O}_4^{n+}$ i $\text{M}_2\text{O}_6^{n+}$).

W ciągu ostatnich lat oksokompleksy renu(V) stały się obiektem szczególnego zainteresowania ze względu na możliwość ich zastosowania w medycynie nuklearnej. Szczególnie użyteczne okazały się kompleksy z metylenodifosfinianem ($^{186/188}\text{Re-MDP}$), z hydroksyetylenodifosfinianem ($^{186/188}\text{Re-HEDP}$) i z kwasem etylenodiamina-

tetrametylenofosfoniowym ($^{186/188}\text{Re-EDTMP}$). Związki te selektywnie gromadzą się w szkieletcie kostnym, dzięki czemu znajdują zastosowanie w leczeniu bolesnych przerzutów raka prostaty i raka piersi do kości [50–53].

Oksokompleksy renu(V) i renu(VII) są także ważne z punktu widzenia katalizy chemicznej. W tym zakresie najważniejszym odkryciem była synteza metylotrioksorenu(VII) (MTO) i jego zastosowanie jako katalizatora w wielu reakcjach organicznych. Po raz pierwszy, w skali miligramowej MeReO_3 został otrzymany przez R. Beattiego i P. J. Jonesa w 1979 roku [54]. Jednak zastosowanie MTO na szerszą skalę stało się możliwe dzięki opracowaniu znacznie efektywniejszej metody syntezy przez W. Herrmanna w 1988 roku [55,56]. W chwili obecnej MTO jest jednym z najbardziej efektywnych katalizatorów epoksydacji i metatezy. Aktywność katalityczną wykazuje w reakcjach utleniania alkinów do kwasów karboksylowych i α -dwuketonów, cyklicznych β -dwuketonów do kwasów karboksylowych, siarczków do sulfotlenków i sulfonów, amin pierwszorzędowych do nitrowiązków, amin drugo- i trzeciorzędowych do N-tlenków, aromatycznych aldehydów i ketonów, imin do N-tlenków, fosfin, arsyn i stybin do tlenków [57–64].

W porównaniu ze związkami renu(VII) kompleksy renu(V) są mniej wrażliwe na wilgoć i powietrze, a ich synteza znacznie prostsza i mniej kosztowna, co czyni je atrakcyjniejszymi w stosunku do związków Re(VII) i uzasadnia ciągłe poszukiwania efektywnych katalizatorów właśnie wśród kompleksów renu(V) , a w szczególności związków $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$. Katalityczną atrakcyjność tych połączeń potwierdzają wyniki badań M. Abu Omara, W. Herrmanna i N. Mösch-Zanetti. Związki $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ wykazują wyjątkową aktywność katalityczną w reakcjach przenoszenia atomu tlenu (OAT). Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ i $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ są także efektywnymi katalizatorami reakcji epoksydacji olefin [65–67].

Od 2003, kiedy to po raz pierwszy, kompleks renu(V) $[\text{ReIO}_2(\text{PPh}_3)_2]$ został zastosowany jako katalizator reakcji hydrosililowania alkenów, acetylenów i ketonów za pomocą alkilosilanów, wśród tej grupy związków poszuje się też skutecznych katalizatorów aktywacji wiązań X-H ($\text{X} = \text{Si}, \text{B}, \text{P}$ i H) i redukcji różnych grup funkcyjnych [9].

Dotychczasowe wyniki badań nad związkami $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, które są przedmiotem mojej pracy doktorskiej zostały szczegółowo omówione w kolejnych rozdziałach.

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3.1. Kompleksy renu(V) typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$

3.1.1. Metody otrzymywania

Synteza kompleksów renu(V) typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{N-O} =$ bidentny ligand N,O-donorowy) z dwoma ligandami chelatowymi opiera się na reakcjach substytucji monodentnych ligandów wyjściowego oksokompleksu renu(V) przez bidentne ligandy N,O-donorowe.

Jako związki wyjściowe do syntezy kompleksów typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ stosuje się zasadniczo trzy typy połączeń koordynacyjnych $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$, $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) [68–71]. Biorąc pod uwagę kryterium ekonomiczne najbardziej korzystne jest zastosowanie związków $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$. Przykładowo, 1 gram $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ kosztuje 266 zł, podczas gdy ceny $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4]$ są znacznie wyższe i wynoszą odpowiednio 979 zł i 1430 zł za 1 gram. Wyższe ceny związków $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4]$ wynikają w głównej mierze z kosztów syntezy i oczyszczenia tych kompleksów.

Związek $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ otrzymuje się prawie ilościowo w wyniku redukcji kwasu renowego(VII). Jako reduktor stosuje się trifenylfosfinę w lodowatym kwasie octowym. Redukcję prowadzi się w środowisku stężonego kwasu chlorowodorowego, a wydajność produktu tej reakcji $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ wynosi 85%. Pozostałe kompleksy typu $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) otrzymuje się w sposób analogiczny, stosując jako reduktor PPh_3 lub AsPh_3 oraz odpowiedni kwas halogenowodorowy HCl lub HBr . Pod działaniem alkoholu metylowego lub etylowego związki $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ łatwo przechodzą w $[\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Kompleks $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ uzyskuje się w reakcji $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z dwumetylosulfotlenkiem. Reakcję prowadzi się w środowisku kwasu chlorowodorowego w benzenie, a wyizolowany surowy produkt poddaje się rekrytalizacji z chlorku metylenu. Wydajność procesu wynosi 63%.

Z kolei związki $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) są produktem reakcji redukcji renianu(VII) potasu za pomocą metalicznego cynku w mieszaninie stężonego kwasu siarkowego(VI) i stężonego kwasu halogenowodorowego. Po odsączeniu osadu ZnSO_4 i dodaniu do układu reakcyjnego chlorku lub bromku tetrabutylamonowego $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{X}$,

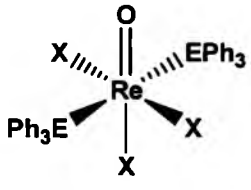
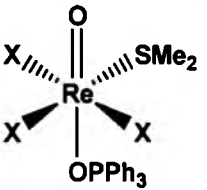
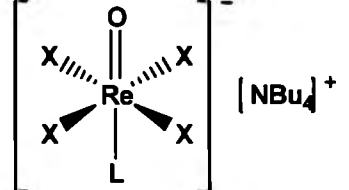
wytrąca się osad $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$, który po odsączeniu przemywa się stężonym kwasem halogenowodorowym HX i eterem dietylowym Et_2O , a następnie suszy w próżni. Wydajności kompleksów $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4]$ i $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOBr}_4]$ wynoszą około 70%.

Stosowanie różnych typów kompleksów wyjściowych w syntezie związków $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ma kilka przyczyn. Po pierwsze, reakcje prowadzone z udziałem najtańszych prekursorów $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i bidentnych ligandów N,O-donorowych nie zawsze prowadzą do otrzymania kompleksów typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ z dwoma ligandami chelatowymi. Bardzo często dają możliwość otrzymania kompleksów typu $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ tylko z jednym ligandem chelatowym lub prowadzą do powstania mieszaniny kompleksów. Niewątpliwie lepszymi substratami są $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$. Reagują one z bidentnymi ligandami N,O-donorowymi w znacznie łagodniejszych warunkach dając możliwość otrzymania kompleksów typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ częściej niż w przypadku $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReO}(\text{OR})\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Tabela 3.1 podaje krótką charakterystykę metod syntezy kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ z uwzględnieniem warunków i czasu reakcji oraz wydajności produktu.

Z punktu widzenia syntezy, szczególnie wygodne wydaje się być stosowanie $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ jako substratu. W porównaniu z $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$ jest on tańszy, zapewnia porównywalne wydajności oksokompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, i co ważne nie ulega rozkładowi pod wpływem powietrza i wilgoci, w związku z czym nie jest konieczne stosowanie odtlenionych rozpuszczalników ani atmosfery gazu obojętnego.

Bardzo często bada się jednak reaktywność bidentnych N,O-donorowych ligandów wobec wszystkich trzech typów prekursorów $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$, $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$. Ze względu na znaczne różnice w strukturze molekularnej wyjściowych kompleksów $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$, $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4]$ (tabela 3.1) istnieje możliwość otrzymania różnych izomerów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ w zależności od typu prekursora.

Tabela 3.1. Wyjściowe oksokompleksy renu(V).

		
$[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$	$[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$	$(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOX}_4(\text{Solv})]$

Pierwsze dwa związki $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ i $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ są kompleksami obojętnymi o geometrii oktaedrycznej z ligandami halogenkowymi w pozycji *mer* względem siebie, ale różnią się charakterem i rozmieszczeniem pozostałych ligandów. W kompleksach typu $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ ligandy EPh_3 – trifenylfosfina i trifenylarsyna – są względem siebie w pozycji *trans* i mają charakter π -akceptorowy. W kompleksie $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ tlenek trifenylfosfiny i siarczek dwumetylowy są względem siebie w położeniu *cis* i mają charakter π -donorowy. Trzeci związek $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4(\text{Solv})]$ ($\text{Solv} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{H}_2\text{O}$) jest kompleksem anionowym, ma geometrię oktaedryczną z labilną cząsteczką rozpuszczalnika w pozycji *trans* do terminalnego liganda okso i czterema ligandami chlorkowymi w pozycjach ekwatorialnych.

Z danych zestawionych w tabeli 3.2 wynika również, że kilka oksokompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ zostało niespodziewanie otrzymanych w reakcjach N,O-donorowych ligandów z nitrydokompleksem renu(V) $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Uważa się, że w wyniku koordynacji do centralnego atomu metalu kompleksu $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ bidentnych ligandów N,O-donorowych następuje osłabienie wiązania pomiędzy centralnym atomem metalu a ligandem nitrydo zajmującym położenie *trans* do atomu tlenu liganda N,O-donorowego. W efekcie osłabienia wiązania $\text{Re}=\text{N}$ następuje podstawienie liganda nitrydo ligandem okso i powstaje trwałe liniowe ugrupowanie $[\text{O}=\text{Re}-\text{O}]^{2+}$. Przyjmuje się, że źródłem liganda okso jest obecna w układzie reakcyjnym woda lub tlen z powietrza [86].

Tabela 3.2. Metody otrzymywania kompleksów typu [ReOX(N–O)₂].

Reakcja		Warunki reakcji (stosunek stechiometryczny, rozpuszczalnik, temperatura, czas)				Produkt	%	Lit.
Kompleks wyjściowy	Ligand							
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	N-metylosalicylidenoimina; Et ₃ N	1:2:2	C ₆ H ₆	T _w	0,5 h	[ReOCl(Me-sal) ₂]	70	72
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	N-fenylsalicylidenoimina; Et ₃ N	1:2:2	C ₆ H ₆	T _w	0,5 h	[ReOCl(Ph-sal) ₂]	70	72
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina; Et ₃ N	1:2:1	C ₆ H ₆	T _w	1 h	[ReOCl(hqn) ₂]	75	72
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolinian litu	1:1	THF	T _w	2 h	[ReOCl(hqn) ₂]	78	72
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina; 2,6-lutydyna	1:3:3	C ₂ H ₅ OH	T _w	3 h	[ReOCl(hoz) ₂]	45	73, 74
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:4	C ₂ H ₅ OH	T _w	6 h	[ReOCl(hqn) ₂]	85	75
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	N-metylosalicylidenoimina; PPh ₃ ; N-metylosalicylidenoiminian litu	1:2:0,3:1	THF	T _w	3 h	[ReOBr(Me-sal) ₂]	65	72
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	N-fenylsalicylidenoimina; PPh ₃ ; N-fenylsalicylidenoiminian litu	1:2:0,3:1	THF	T _w	3 h	[ReOBr(Ph-sal) ₂]	45	72
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolinian litu; PPh ₃	1:1:0,3	THF	T _w	1 h	[ReOBr(hqn) ₂]	70	72
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:4	C ₂ H ₅ OH	T _w	6 h	[ReOBr(hqn) ₂]	90	75
[ReOCl(AsPh ₃) ₂]	kwas chinolino-2-karboksylowy	1:2	CH ₃ CN	T _w	6 h	[ReOCl(quin-2-c) ₂]	90	76
[ReOCl(AsPh ₃) ₂]	kwas 8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy	1:2	CH ₃ CN	T _w	6 h	[ReOCl(hmquin-7-COOH) ₂]	75	77
[ReOBr(AsPh ₃) ₂]	kwas chinolino-2-karboksylowy	1:2	CH ₃ CN	T _w	6 h	[ReOBr(quin-2-c) ₂]	85	76
[ReOBr(AsPh ₃) ₂]	kwas 8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy	1:2	CH ₃ CN	T _w	6 h	[ReOBr(hmquin-7-COOH) ₂]	70	77

[ReOCl ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina	1:2	C ₂ H ₅ OH	T _w	4 h	[ReOCl(hoz) ₂]	49	78
[ReOCl ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina (Hhoz) 2,6-lutydyne	1:2:2	C ₂ H ₅ OH	T _w	3 h	[ReOCl(hoz) ₂]	80	73, 74
[ReOCl(hoz) ₂]	trifluorometanosulfonian srebra	1:1	CH ₃ CN	T _w	1 h	[ReO(H ₂ O)(hoz) ₂] ⁺	95	73, 74
[ReOCl ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	4-[2,6-diizopropylolanilino]-3-penten-2-on	1:2	C ₆ H ₅ CH	T _w	2 h	[ReOCl(DiPO) ₂]	64	79
[ReOCl ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	4-[2,6-dimetyloilanilino]-3-penten-2-on	1:2	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOCl(DPO) ₂]	83	79
[ReOCl ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	4-[2-metyloilanilino]-3-penten-2-on	1:2	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOCl(MPO) ₂]	33 17	79
[ReOCl ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	4-anilino-3-penten-2-on	1:2	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOCl(APO) ₂]	45	79
[ReOBr ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	4-[2,6-diizopropylolanilino]-3-penten-2-on	1:2	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOBr(DiPO) ₂]	81	79
[ReOBr ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	4-[2,6-dimetyloilanilino]-3-penten-2-on	1:2	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOBr(DPO) ₂]	76	79
[ReOBr ₃ (OPPh ₃)(SMe ₂)]	4-anilino-3-penten-2-on	1:2	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOBr(APO) ₂]	41	79
(n-Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	kwas 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowy	1:2	C ₂ H ₅ OH	T _w	1 h	[ReOCl(Hhpic) ₂]	63	80
(n-Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-(2'-hydroksyfenylo)benzotiazol	1:1	CH ₃ OH	T _w	2 h	[ReOCl(hpbt) ₂]	-	81
(n-Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-amino-3-nitrofenol	1:2	C ₆ H ₆	T _w	2 h	[ReOCl(Hanp) ₂]	71	82
(n-Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-aminofenol	1:2	C ₆ H ₆	T _w	2 h	[ReOCl(Hap) ₂]	78	82
(n-Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-amino-3-metylofenol	1:2	C ₆ H ₆	T _w	2 h	[ReOCl(Hpma) ₂]	73	82
(n-Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-tiazolina 2,6-lutydyne	1:2:?	C ₂ H ₅ OH	T _p	0,5 h	[ReOCl(thoz) ₂]	33	73, 74

[ReOCl(thoz) ₂]	trifluorometanosulfonian srebra	1:1	CH ₃ CN	T _p	1 h	[ReO(H ₂ O)(thoz) ₂] ⁺	60	73, 74
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-(hydroksymetylo)pirydyna	1:2	C ₆ H ₆	T _w	1 h	[ReOCl(2-hmpy) ₂]	68	83
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	9-(2'-pirydylo)fluoren-9-ol	1:2	C ₂ H ₅ OH	T _w	2 h	[ReOCl(C ₁₈ H ₁₂ NO) ₂]	79	66
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-(2'-pirydylo)propan-2-ol	1:2	C ₂ H ₅ OH	T _w	2 h	[ReOCl(C ₈ H ₁₀ NO) ₂]	81	66
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:2	CH ₃ OH	T _w	2 h	[ReOCl(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂]	72	84
[ReOCl(L ₁) ₂]	trifluorometanosulfonian srebra	1:1	CH ₃ CN	T _w	0,5 h	[ReO(CH ₃ CN)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂] ⁺	86	84
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	4-metylo-2-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:2	CH ₃ OH	T _w	2 h	[ReOCl(C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	72	84
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	2-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)naftalen-1-ol	1:2	CH ₃ OH	T _w	2 h	[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	80	84
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOCl ₄]	1-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)naftalen-2-ol	1:2	CH ₃ OH	T _w	2 h	[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	83	84
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOBr ₄]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina	1:4	C ₂ H ₅ OH	T _w	1 h	[ReOBr(hoz) ₂]·H ₂ O	37	85
(<i>n</i> -Bu ₄ N)ReOBr ₄]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-tiazolina	1:2	C ₂ H ₅ OH	T _p	0,5 h	[ReOBr(thoz) ₂]	57	85
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOBr ₄]	2-(2'-hydroksy-3'-metylofenylo)-2-oksazolina	1:2	CHCl ₃ CH ₃ OH	T _w	24 h	[ReOBr(moz) ₂]	47	85
(<i>n</i> -Bu ₄ N)[ReOBr ₄]	2-(2'-hydroksyfenylo)benzoksazol	1:2	C ₂ H ₅ OH	T _w	1 h	[ReOBr(hbo) ₂]	56	85
[ReNCl ₂ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:4	C ₂ H ₅ OH C ₆ H ₆	T _w	1 h	[ReOCl(hqn) ₂]	81	86
<i>cis</i> -[Re(μ-O ₂ CCH ₃) ₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₂]	kwasy pirydyno-2-karboksylowy	1:10	C ₂ H ₅ OH (CH ₃) ₂ CO	T _p	96 h	[ReOCl(pic) ₂]	44	87

3.1.2. Charakterystyka strukturalna.

Oksokompleksy renu(V) $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ teoretycznie mogą występować w postaci 6 izomerów konstytucyjnych przedstawionych w tabeli 3.3. Ponadto, izomery B–F mogą występować w postaci enancjomerów. W przypadku izomeru A, ze względu na obecność płaszczyzny symetrii nie obserwuje się form enancjomerycznych.

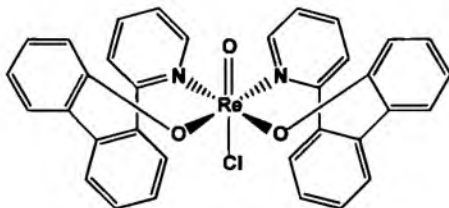
Tabela 3.3. Możliwe izomery kompleksu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}$).

A	B
C	D
E	F

Biorąc pod uwagę położenie jonu X^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OMe}$) względem terminalnego liganda okso izomery kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ dzieli się na dwie grupy. Pierwsza z nich obejmuje związki, w których ligand X^- zajmuje położenie *trans* w stosunku do ugrupowania $\text{Re}=\text{O}$, a dwa bidentne N,O-donorowe ligandy znajdują się w płaszczyźnie ekwatorialnej. Izomery A i B, należące do tej grupy, różnią się wzajemnym położeniem ligandów chelatowych w płaszczyźnie ekwatorialnej. W przypadku izomeru A donorowe atomy azotu chelatowych ligandów są w położeniu *trans* względem siebie, podczas gdy w izomerze B atomy azotu są usytuowane względem siebie *cis*. Oksokompleksy renu(V) wykazujące ten typ izomerii są bardzo rzadkie. W literaturze możemy znaleźć pięć przykładów oksokompleksów renu(V) zawierających dwa bidentne N,O-donorowe ligandy w płaszczyźnie ekwatorialnej.

Jednak tylko jeden z nich jest kompleksem obojętnym $[\text{ReOCl}(\text{N}-\text{O})_2]$, a cztery pozostałe to kompleksy kationowe typu $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]^+$ ($\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$).

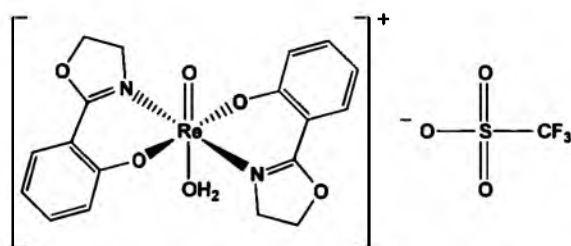
Obojętny oksokompleks renu(V) z liniowym ugrupowaniem $[\text{O}=\text{Re}-\text{Cl}]^{2+}$, a mianowicie $[\text{ReOCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO})_2]$, został otrzymany przez W. Hermanna i współpracowników w 2007 roku jako produkt uboczny w reakcji $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{ReOCl}_4]$ z 9-(2'-pirydylo)fluoren-9-olem i wykazuje izomerię B (rysunek 3.1) [66].



Rysunek 3.1. Wzór strukturalny kompleksu $[\text{ReOCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO})_2]$ wykazującego izomerię typu B.

Z kolei, kationowe oksokompleksy renu(V) $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2]^+$, $[\text{ReO}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{hoz})_2]^+$, $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{thoz})_2]^+$ i $[\text{ReO}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{thoz})_2]^+$ są produktami reakcji $[\text{ReOCl}(\text{hoz})]$ lub $[\text{ReOCl}(\text{thoz})]$ z trifluorometanosulfonianem srebra (AgOTf).

Za pomocą metody rentgenowskiej analizy strukturalnej rozmieszczenie ligandów w sferze koordynacyjnej zostało potwierdzone tylko dla jednego z tych kompleksów, a mianowicie dla $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2]^+$ (rysunek 3.2) i jest to izomer A. Ten sam typ izomerii w pozostałych związkach $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{thoz})_2]^+$, $[\text{ReO}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{hoz})_2]^+$, $[\text{ReO}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{thoz})_2]^+$ potwierdzają wyniki badań spektroskopowych (^1H i ^{13}C NMR) [73,78].



Rysunek 3.2. Wzór strukturalny kompleksu $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2](\text{OTf})$ wykazującego izomerię typu A.

Druga, znacznie lepiej zbadana grupa, obejmuje kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$, w których jon X^- jest położony *cis* w stosunku do ugrupowania $\text{Re}=\text{O}$. Związki tego typu teoretycznie mogą występować w postaci czterech izomerów konstytucyjnych C, D, E i F. W rzeczywistości, terminalny ligand okso preferuje położenie atomu tlenu bidentnego liganda

N,O-donorowego w pozycji *trans* i eksperymentalnie zostały otrzymane jedynie izomery C i D. Takie rozmieszczenie ligandów odpowiada najmniejszemu osłabieniu wiązania Re–O wynikającemu z efektu *trans* terminalnego liganda okso. W pozycjach ekwatorialnych izomerów C i D znajdują się dwa atomy azotu i atom tlenu pochodzące od dwóch ligandów chelatowych, a także atom halogenu, natomiast pozycje aksjalne zajmują terminalny ligand okso i atom tlenu liganda chelatowego. Izomery te różnią się rozmieszczeniem atomów azotu. W przypadku izomeru C donorowe atomy azotu ligandów chelatowych są ułożone względem siebie *trans*, podczas gdy w izomerze D donorowe atomy azotu leżą *cis* względem siebie. Do chwili obecnej metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej zbadano 24 oksokompleksy renu(V) $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ z kątowym ugrupowaniem *cis*- $[\text{O}=\text{Re}-\text{X}]^{2+}$, z czego 5 to izomery C, a 17 to izomery D.

W tabelach 3.4 i 3.5 podano najbardziej istotne parametry budowy strukturalnej dwupodstawionych oksokompleksów renu(V) $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ z kątowym ugrupowaniem $[\text{O}=\text{Re}-\text{X}]^{2+}$. Atomy donorowe bidentnego liganda, którego atom tlenu zajmuje położenie *trans* względem terminalnego liganda okso zostały oznaczone jako N_A i O_A , natomiast N_B i O_B oznaczają atomy donorowe liganda chelatowego w płaszczyźnie ekwatorialnej.

Tabela 3.4. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOX(N-O)₂] (X = Cl, Br, H₂O, CH₃CN).

Oksokompleks renu(V)	O=Re-O _A	O=Re-N _A	O=Re-N _B	O=Re-X	O=Re-O _B	O _A -Re-N _A	O _B -Re-N _B	Lit.
Izomer A								
[ReO(H ₂ O)(hoz) ₂] ⁺	100.7(3)	101.1(3)	98.6(3)	178.3(3)	100.4(3)	89.4(3)	90.3(3)	78
Izomer B								
[ReOCl(C ₁₈ H ₁₂ NO ₂) ₂]	-	-	-	159.0(0)	-	-	-	66
Izomer C								
[ReOBr(hoz) ₂]	170.8(2)	90.9(2)	99.5(2)	90.7(1)	98.5(2)	81.5(2)	90.0(2)	85
[ReOBr(hqn) ₂]	167.5(3)	91.8(4)	106.0(4)	91.9(3)	98.3(3)	75.9(3)	80.1(3)	75
[ReOCl(DPO) ₂]	174.0(1)	92.0(2)	94.7(2)	93.3(1)	99.0(1)	82.6(1)	90.9(1)	79
[ReOCl(MPO) ₂]	174.2(3)	95.5(3)	97.3(3)	90.7(2)	99.0(3)	82.8(3)	89.3(3)	79
[ReO(CH ₃ CN)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂] ⁺	162.7(1)	91.0(1)	99.7(1)	84.7(1)	100.8(1)	81.36(9)	86.51(9)	84
Izomer D								
[ReOCl(Me-sal) ₂]	168.5(2)	90.1(2)	88.0(2)	99.7(2)	102.6(2)	83.1(2)	91.4(2)	89
[ReOCl(hhpic) ₂]	162.7(7)	91.5(7)	93.3(7)	100.5(5)	109.5(7)	75.3(5)	80.5(6)	80
[ReOCl(hpbt) ₂]	165.0(2)	91.4(2)	86.9(2)	101.2(1)	103.6(2)	81.3(1)	90.1 (1)	81
[ReOCl(pic) ₂]	163.1(2)	89.2(3)	94.8(3)	98.6(2)	110.4(2)	75.1(2)	80.0(2)	87
[ReOCl(thoz) ₂]	165.1(1)	90.5(1)	86.9(1)	102.6(1)	102.9(1)	82.5(1)	89.0(1)	73, 74
[ReOCl(2-hmpy) ₂]	161.7(2)	88.5(2)	88.9(2)	96.9(1)	108.8(2)	75.3(2)	80.2(2)	83
[ReOCl(C ₈ H ₁₀ NO) ₂]	161.3(1)	87.3(1)	90.8(1)	94.4(1)	110.1(1)	74.8(1)	81.0(1)	66
[ReOCl(quin-2-c) ₂]	161.53(8)	94.67(8)	88.65(8)	101.01(7)	107.93(8)	74.66(7)	79.38(8)	76
[ReOBr(quin-2-c) ₂]	161.18(17)	94.68(16)	88.65(17)	100.80(12)	108.21(17)	74.38(14)	79.39(16)	76
[ReOCl(hmquin-7-COOH) ₂]	162.36(12)	96.01(13)	88.42(13)	102.54(10)	105.96(12)	75.80(10)	79.02(11)	77
[ReOBr(hmquin-7-COOH) ₂]	163.3(2)	95.6(3)	91.1(3)	101.6(2)	107.7(3)	75.5(2)	79.8(2)	77
[ReOCl(MPO) ₂]	171.1(2)	94.3(2)	88.3(2)	97.9(1)	101.6(2)	82.6(2)	89.3(2)	79
[ReOBr(APO) ₂]	169.6(2)	92.0(2)	88.7(2)	100.7(1)	100.6(2)	83.4(2)	91.1(2)	79
[ReOBr(APO) ₂]	173.3(2)	93.4(2)	90.2(2)	97.1(1)	100.2(2)	83.7(2)	91.2(2)	79
[ReOCl(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂]	166.7(1)	92.9(1)	85.9(1)	100.18(7)	101.79(9)	81.11(9)	88.40(9)	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	164.57(9)	93.2(1)	86.1(1)	101.62(7)	101.97(9)	80.84(9)	87.59(9)	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	164.3(2)	—	—	101.53(17)	—	79.56(16)	87.10(16)	84

Tabela 3.5. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOX(N–O)₂] (X = Cl, Br, H₂O, CH₃CN).

Oksokompleks renu(V)	Re=O	Re–O _A	Re–O _B	Re–N _A	Re–N _B	Re–X	Lit.
Izomer A							
[ReO(H ₂ O)(hoz) ₂] ⁺	1.679(7)	1.987(7)	1.983(7)	2.035(8)	2.064(8)	2.272(7)	78
Izomer B							
[ReOCl(C ₁₈ H ₁₂ NO) ₂]	1.6846(1)	-	-	-	-	2.4911(2)	66
Izomer C							
[ReOBr(hoz) ₂]	1.681(4)	1.988(4)	2.013(4)	2.098(5)	2.045(5)	2.5804(7)	85
[ReOBr(hqn) ₂]	1.700(7)	2.014(7)	2.029(7)	2.120(8)	2.078(8)	2.5643(12)	75
[ReOCl(DPO) ₂]	1.685(3)	2.001(3)	2.035(3)	2.128(4)	2.096(4)	2.397(1)	79
[ReOCl(MPO) ₂]	1.704(7)	2.013(8)	2.017(7)	2.131(8)	2.115(8)	2.452(2)	79
[ReO(CH ₃ CN)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂] ⁺	1.690(2)	1.959(2)	1.968(2)	2.125(3)	2.073(3)	2.149(3)	84
Izomer D							
[ReOCl(Me-sal) ₂]	1.680(4)	1.979(4)	1.995(4)	2.120(5)	2.103 (5)	2.399(2)	88
[ReOCl(Hpic) ₂]	1.650(1)	2.000(1)	2.040(1)	2.150(2)	2.100(2)	2.354(6)	80
[ReOCl(hpbt) ₂]	1.679(4)	1.984(3)	1.971(4)	2.144(4)	2.136(4)	2.365(1)	81
[ReOCl(pic) ₂]	1.658(5)	2.037(6)	1.996(5)	2.121(6)	2.100(6)	2.3657(19)	87
[ReOCl(thoz) ₂]	1.688(3)	1.997(3)	1.983(3)	2.111(3)	2.103(4)	2.3669(11)	73, 74
[ReOCl(2-hmpy) ₂]	1.693(4)	1.943(4)	1.940(5)	2.160(6)	2.119(5)	2.396(1)	83
[ReOCl(C ₈ H ₁₀ NO) ₂]	1.696(3)	1.966(3)	1.933(2)	2.161(3)	2.110(3)	2.392(1)	66
[ReOCl(quin-2-c) ₂]	1.6721(17)	2.0414(17)	1.9781(18)	2.1706(19)	2.155(2)	2.3361(7)	76
[ReOBr(quin-2-c) ₂]	1.668(4)	2.039(3)	1.982(4)	2.169(4)	2.159(4)	2.4509(7)	76
[ReOCl(hmquin-7-COOH) ₂]	1.666(3)	2.017(2)	1.993(2)	2.172(3)	2.171(3)	2.3345(9)	77
[ReOBr(hmquin-7-COOH) ₂]	1.660(6)	2.068(5)	1.962(5)	2.176(6)	2.166(6)	2.4773(10)	77
[ReOCl(MPO) ₂]	1.688(4)	1.992(3)	2.037(4)	2.134(4)	2.125(4)	2.433(1)	79
[ReOBr(APO) ₂]	1.689(4)	2.016(4)	2.015(4)	2.135(5)	2.134(5)	2.5393(7)	79
[ReOBr(APO) ₂]	1.676(4)	2.012(4)	2.016(3)	2.137(4)	2.095(4)	2.5502(7)	79
[ReOCl(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂]	1.687(2)	1.955(2)	1.988(2)	2.146(2)	2.128(3)	2.3725(9)	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	1.6994(19)	1.9911(19)	1.969(2)	2.119(3)	2.115(2)	2.3738(7)	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	1.684(5)	2.003(4)	1.977(4)	2.117(4)	2.140(5)	2.3689(12)	84

Wszystkie dotychczas zbadane oksokompleksy renu(V) typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, zarówno z kątowym jak i liniowym ugrupowaniem $[\text{O}=\text{Re}-\text{X}]^{2+}$, wykazują geometrię zaburzonego oktaedru. W przypadku izomerów C i D kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ znaczne odchylenia od liniowości obserwuje się dla kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_A$ (tabela 3.4), które mieszczą się w przedziale od $161.18(17)$ do $174.2(3)^\circ$. W związku $[\text{ReOCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO})_2]$ będącym izomerem B kąt $\text{O}=\text{Re}-\text{Cl}$ jest również wyraźnie mniejszy od 180° i wynosi $159.0(0)^\circ$ [66]. Natomiast dla kationowego kompleksu $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2]^+$ z dwoma chelatowymi ligandami w płaszczyźnie ekwatorialnej i cząsteczką wody w położeniu *trans* to terminalnego liganda okso wykazującego izomerię A kąt $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ jest bliski 180° i wynosi $178.3(3)^\circ$ [78].

Ciekawe zależności dostrzega się analizując wartości kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_{\text{cis}}$, $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_{\text{cis}}$, $\text{O}=\text{Re}-\text{X}_{\text{cis}}$. Zarówno dla izomerów C i jak D duże odchylenia od 90° obserwuje się w przypadku kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_B$. Wartości tych kątów mieszczą się w przedziale $98.3(3)$ – $100.8(1)^\circ$ dla izomerów C i $100.2(2)$ – $110.4(2)^\circ$ dla izomerów D. W izomerach D wyraźnie większe od 90° są również kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{X}$, które przyjmują wartości z przedziału $94.4(1)$ – $102.6(1)^\circ$. Z kolei, w izomerach C kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{X}$ są zbliżone do 90° ($90.7(1)$ – $93.3(1)^\circ$), podczas gdy znaczne odchylenia od 90° obserwuje się dla kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_B$ (w przypadku izomerów C: $94.7(2)$ – $106.0(4)^\circ$, w przypadku izomerów D: $85.9(1)$ – $94.8(3)^\circ$). W kationowym kompleksie $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{thoz})_2]^+$, będącym izomerem A kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_{\text{cis}}$ i $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_{\text{cis}}$ są również wyraźnie większe od 90° . Wartości kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_A$ i $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_B$, a także $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_A$ i $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_B$ wynoszą odpowiednio $100.7(3)$, $100.4(3)$, $101.1(3)$ i $98.6(3)^\circ$.

Zmiany te nie są przypadkowe i w dużej mierze wynikają z obecności wiązania wielokrotnego pomiędzy jonem centralnym a terminalnym ligandem okso. W rezultacie zwiększonej gęstości elektronowej spowodowanej utworzeniem wielokrotnego wiązania ren–terminalny ligand okso, silniej odpychane są ligandy L_{cis} połączone z atomem centralnym wiązaniem z większym udziałem wiązania kowalencyjnego ($\text{L}^- \rightarrow \text{M}^+$) niż ligandy związane z atomem centralnym wiązaniem o silniejszym charakterze donorowo-akceptorowym ($\text{L} \rightarrow \text{M}$) [88].

Na uwagę zasługują również różnice pomiędzy wartościami kątów $\text{O}_A-\text{Re}-\text{N}_A$ i $\text{O}_B-\text{Re}-\text{N}_B$. Zarówno dla izomerów C i jak D wartości kątów $\text{O}_A-\text{Re}-\text{N}_A$ są wyraźnie niższe od $\text{O}_B-\text{Re}-\text{N}_B$, co jest w dużej mierze konsekwencją wyraźnego zmniejszenia kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_A$ we wszystkich typach kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$.

Długości wiązań $\text{Re}-\text{O}_t$ (O_t – terminalny ligand okso) oksokompleksów renu(V) $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ są porównywalne i mieszczą się w przedziale $1.650(1)$ – $1.704(7)$ Å

(tabela 3.5). Nie zauważa się różnic pomiędzy kompleksami z kątowym ugrupowaniem $[O=Re-X]^{2+}$ a izomerami A i izomerem B z liniowym ugrupowaniem $[O=Re-X]^{2+}$. Dla $[ReOCl(C_{18}H_{12}NO)_2]$ i $[ReO(H_2O)(hoz)_2]^+$ długości wiązań $Re-O_t$ wynoszą odpowiednio 1.6846(1) Å i 1.679(7) Å.

Długość wiązania $Re-O_t$ w związkach $[ReOX(N-O)_2]$ wskazuje na znaczny udział wiązania π w całkowitym efekcie wiążącym $Re-O_t$ i odpowiada wiązaniu potrójnemu $Re\equiv O$. Oznacza to, że w kompleksach $[ReOX(N-O)_2]$ wszystkie dostępne orbitale atomu tlenu terminalnego są zaangażowane w bezpośrednie wiązanie z metalem i wiązanie $Re-O_t$ w tych związkach jest realizowane za pomocą jednego wiązania σ i dwóch wiązań π . Wiązanie σ (przy założeniu, że oś z jest skierowana wzdłuż ugrupowania $O=Re-O_A$) jest utworzone za pośrednictwem hybrydyzowanych orbitali $6s + 5d_z^2$ renu i sp_x orbitali tlenu. Z kolei, orbitale $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ renu nakładają się z orbitalami $2p_x$ i $2p_y$ tlenu tworząc dwa wiązania π między renem i tlenem. W tworzenie wiązań σ z pozostałymi ligandami w związkach $[ReOX(N-O)_2]$ zaangażowane są orbitale $6s-5d_z^2$, $6p_x$, $6p_y$, $6p_z$ i $5d_{x^2-y^2}$ renu, a orbital $5d_{xy}$ jest niewiążący.

W związkach $[ReOX(N-O)_2]$ nie obserwuje się strukturalnego efektu *trans* terminalnego liganda okso. W izomerach typu C wiązanie $Re-O_{trans}$ jest nieznacznie krótsze od wiązania $Re-O_{cis}$, podczas gdy dla izomerów D nie obserwuje się żadnych prawidłowości. W niektórych kompleksach $[ReOX(N-O)_2]$ wykazujących izomerię D wiązanie $Re-O_{trans}$ jest krótsze od wiązania $Re-O_{cis}$, podczas gdy w innych obserwuje się zależności odwrotne. Wynika to z kilku przyczyn. Po pierwsze, obserwowane efekty strukturalne w kompleksach z różnymi ligandami są sumarycznym wynikiem współdziałania wszystkich ligandów. Ponadto, dwa elektrony obsadzające niewiążący orbital $5d_{xy}$ atomu centralnego powodują odpychanie ligandów w pozycji *cis*, co w konsekwencji zmniejsza różnice w długości wiązań $Re-O_{trans}$ i $Re-O_{cis}$.

Interesującym jest jednak przytoczenie w tym miejscu danych literaturowych dotyczących analizy wielkości *strukturalnego efektu trans* terminalnego liganda w zależności od charakteru liganda (L_{trans}) w pozycji *trans* do $Re=O$. Analiza parametrów strukturalnych dotychczas otrzymanych oksokompleksów renu(V) pozwala zauważyć, że wydłużenie długości wiązania spowodowane wpływem ugrupowania $Re=O$ rośnie w szeregu $RO^- < Cl^-$, $Br^- < R_3N$, co łatwo wyjaśnić biorąc pod uwagę, że szereg ten odpowiada malejącej sile wiązania $Re-L$. Im słabsze jest wiązanie $Re-L$ tym silniejszy wpływ ma na nie terminalny ligand okso i tym większe wydłużenie wiązania $Re-L$ jest obserwowane. Z tego też powodu, terminalny ligand okso w kompleksach $[ReOX(N-O)_2]$ preferuje w pozycji *trans* położenie atomu tlenu bidentnego liganda N,O-donorowego [88].

Na uwagę zasługuje także porównanie długości wiązań Re–N i Re–O. We wszystkich związkach [ReOX(N–O)₂] wiązanie Re–N jest znacznie dłuższe od wiązania Re–O (średnio o 0.12 Å). Efekt ten łatwo wyjaśnić w oparciu o teorię twardych i miękkich kwasów i zasad Pearsona. Jon centralny Re(V) będący twardym kwasem tworzy silniejsze wiązanie z bardziej twardą zasadą, tzn. atomem tlenu chelatowego liganda N,O-donorowego.

3.1.3. Charakterystyka spektroskopowa

3.1.3.1. Widma IR

Badanie widm w podczerwieni oksokompleksów metali przejściowych dostarcza wielu cennych informacji dotyczących struktury i charakteru wiązań metal–ligand okso w tych związkach. Jon O^{2–} jest prostym anionowym ligandem σ-donorowo/π-donorowym. Posiada zapełnione orbitale 2*p*, zdolne do utworzenia wiązania π w wyniku nakładania się z niezapełnionymi orbitalami *d* metalu i może brać udział w wiązaniu z jednym atomem metalu (tlen terminalny O_t) dwoma, trzema, a nawet czterema atomami metalu (tlen mostkowy O_b), tworząc trwałe jedno- i wielordzeniowe oksozwiązki kompleksowe, a rząd wiązania metal–tlen terminalny wynosi od 1 do 3 [89]. Zakres w jakim występują pasma pochodzące od drgań rozciągających metal–ligand okso zależy od struktury elektronowej metalu, od energii jego elektronów walencyjnych *d* oraz od efektywności nakładania się niezapełnionych orbitali *nd* metalu centralnego z zapełnionymi orbitalami 2*p* tlenu terminalnego. Wraz z obniżeniem siły i rzędu wiązania od potrójnego do pojedynczego częstość drgań wiązania metal–ligand okso wyraźnie maleje. Zakresy występowania pasm drgań rozciągających ren–tlen terminalny prezentuje tabela 3.6 [90].

Tabela 3.6. Częstości charakterystyczne drgań wiązania ren–ligand okso [cm^{–1}].

Drganie	$\nu(\text{Re}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{Re}=\text{O})$	$\nu(\text{Re}-\text{O})$
Położenie pasma	955-993	775-825	565-571

Z położenia pasma $\nu(\text{ReO})$ można zatem wnioskować o budowie elektronowej ugrupowania Re–O_t. Natomiast liczba pasm i ich intensywności dostarczają informacji o strukturze kompleksu.

Dla monooksokompleksów oczekuje się pojedynczego intensywnego pasma $\nu(\text{ReO})$. W przypadku dioksokompleksów, w zależności od wzajemnego rozmieszczenia grup tlenowych, oczekuje się dwóch lub jednego pasma. W widmach IR izomerów *cis*-ReO₂ (układ kątowy) występują dwa pasma odpowiadające odpowiednio drganiom rozciągającym

symetrycznym $\nu_s(\text{ReO}_2)$ i asymetrycznym $\nu_{as}(\text{ReO}_2)$, natomiast w przypadku formy *trans*- ReO_2 (układ liniowy) aktywne w podczerwieni jest jedynie drganie $\nu_{as}(\text{ReO}_2)$. Trioksokompleksy o symetrii C_{3v} wykazują w widmach IR dwa drgania rozciągające, podczas gdy w widmach IR trioksokompleksów o symetrii C_{2v} występują trzy drgania $\nu(\text{ReO})$. W przypadku tetraoksokompleksów, dla izomeru *cis* o symetrii C_{2v} oczekuje się czterech drgań rozciągających $\nu_s^1(\text{ReO}_4)$ A_1 , $\nu_s^2(\text{ReO}_4)$ A_1 , $\nu_{as}(\text{ReO}_4)$ B_1 i $\nu_{as}(\text{ReO}_4)$ B_2 charakteryzujących oscylacje wiązań ren–tlen terminalny. Z kolei, dla izomeru *trans* o symetrii D_{4h} oscylacje wiązań ren–ligand okso opisuje jedno drganie rozciągające E_u [91].

Częstości drgań wiązania ren–tlen terminalny dla oksokompleksów renu(V) typu $[\text{ReOX}(\text{N–O})_2]$ prezentuje tabela 3.7.

Tabela 3.7. Częstości drgań wiązania ren–ligand okso dla oksokompleksów renu(V) $[\text{ReOX}(\text{N–O})_2]$.

Oksokompleks renu(V)	Typ izomerii	$\nu(\text{ReO})$	Lit.
$[\text{ReOCl}(\text{Me-sal})_2]$	–	962	72
$[\text{ReOBr}(\text{Me-sal})_2]$	–	963	72
$[\text{ReOCl}(\text{Ph-sal})_2]$	–	959	72
$[\text{ReOBr}(\text{Ph-sal})_2]$	–	960	72
$[\text{ReOCl}(\text{hqn})_2]$	–	968	72
$[\text{ReOBr}(\text{hqn})_2]$	–	968	72
$[\text{ReOCl}(\text{hqn})_2]$	–	967	86
$[\text{ReOBr}(\text{hoz})_2]$	C	970	85
$[\text{ReOBr}(\text{thoz})_2]$	–	960	85
$[\text{ReOBr}(\text{moz})_2]$	–	975	85
$[\text{ReOBr}(\text{hbo})_2]$	–	970	85
$[\text{ReOCl}(\text{Hhpic})_2]$	D	997	80
$[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$	D	-	81
$[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$	–	973	78
$[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2]^+$	A	984	78
$[\text{ReOCl}(\text{Hanp})_2]$	–	921	82
$[\text{ReOCl}(\text{Hap})_2]$	–	923	82
$[\text{ReOCl}(\text{Hpma})_2]$	–	924	82
$[\text{ReOCl}(\text{pic})_2]$	D	991	87
$[\text{ReOCl}(\text{2-hmpy})_2]$	D	936	83
$[\text{ReOCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO})_2]$	D	941	66
$[\text{ReOCl}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO})_2]$	D	941	66
$[\text{ReOCl}(\text{hqn})_2]$	–	975	75
$[\text{ReOBr}(\text{hqn})_2]$	C	970	75
$[\text{ReOCl}(\text{quin-2-c})_2]$	D	988	76
$[\text{ReOBr}(\text{quin-2-c})_2]$	D	987	76
$[\text{ReOCl}(\text{hmquin-7-COOH})_2]$	D	978	77
$[\text{ReOBr}(\text{hmquin-7-COOH})_2]$	D	976	77
$[\text{ReOCl}(\text{DiPO})_2]$	–	972, 936	79
$[\text{ReOCl}(\text{DPO})_2]$	C	970, 938	79
$[\text{ReOCl}(\text{MPO})_2]$	D	970, 938	79
$[\text{ReOCl}(\text{MPO})_2]$	C	-	79

[ReOCl(APO) ₂]	–	944, 940	79
[ReOBr(DiPO) ₂]	–	972, 936	79
[ReOBr(DPO) ₂]	–	966, 932	79
[ReOBr(APO) ₂]	D	970, 938	79
[ReOCl(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂]	D	951	84
[ReO(CH ₃ CN)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂] ⁺	C	958	84
[ReOCl(C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	–	953	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	D	942	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	D	977	84

Zgodnie z przedstawionym w tabeli 3.7 zestawieniem absorpcja dla drgań rozciągających ren–tlen terminalny oksokompleksów [ReOX(N–O)₂] następuje przy stosunkowo wysokiej częstotliwości drgań w zakresie 941–997 cm⁻¹, co wskazuje na obecność w tych związkach wiązania potrójnego Re≡O i pozostaje w dobrej zgodności z danymi strukturalnymi (rozdział 2.1.2). Obserwowane dla niektórych kompleksów rozszczępienie pasma $\nu(\text{ReO})$ tłumaczy się udziałem ugrupowania Re–O_t w oddziaływaniach międzycząsteczkowych.

Z porównania częstotliwości drgań $\nu(\text{ReO})$ dla chlorkowych i bromkowych kompleksów [ReOX(N–O)₂] wynika, że położenie pasma $\nu(\text{ReO})$ nie zależy od rodzaju jonu halogenkowego. Zauważa się natomiast pewne różnice w położeniu pasma $\nu(\text{ReO})$ w zależności od rodzaju liganda N,O–donorowego, a ściślej od typu donorowego atomu tlenu liganda N–O. Najwyższe częstotliwości drgań $\nu(\text{ReO})$ występują w przypadku związków, w których donorowy atom tlenu pochodzi od grupy karboksylowej, zaś wyraźnie niższe w przypadku związków w których donorowy atom tlenu pochodzi od fenolowej grupy hydroksylowej. Zatem stwierdzić można, że ze wzrostem zasadowości atomu tlenu liganda N–O–donorowego obserwuje się przesunięcie pasma $\nu(\text{ReO})$ w kierunku wyższych energii.

3.1.3.2. Widma UV-Vis

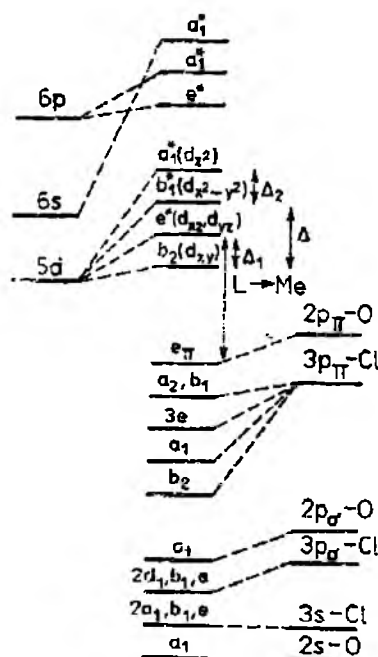
Wzbudzenia elektronowe w związkach kompleksowych metali przejściowych przypadające na zakres widzialny lub niezbyt odległy nadfiolet mogą być następującego typu:

1. przejścia w polu ligandów (typu *d-d*)
2. przejścia z przeniesieniem ładunku z ligandu do metalu (*LMCT*)
3. przejścia z przeniesieniem ładunku z metalu do ligandu (*MLCT*)
4. przejścia z przeniesieniem ładunku z ligandu na ligand (*LLCT*)
5. przejścia wewnątrz ligandów (*IL*)

W przypadku oksokompleksów metali przejściowych w centrum zainteresowania znajdują się pasma absorpcyjne będące rezultatem przejść elektronów pomiędzy

rozszczepionymi w polu ligandów orbitalami d oraz pasma pochodzące od przejść przeniesienia elektronu z orbitali tlenu na orbitale metalu.

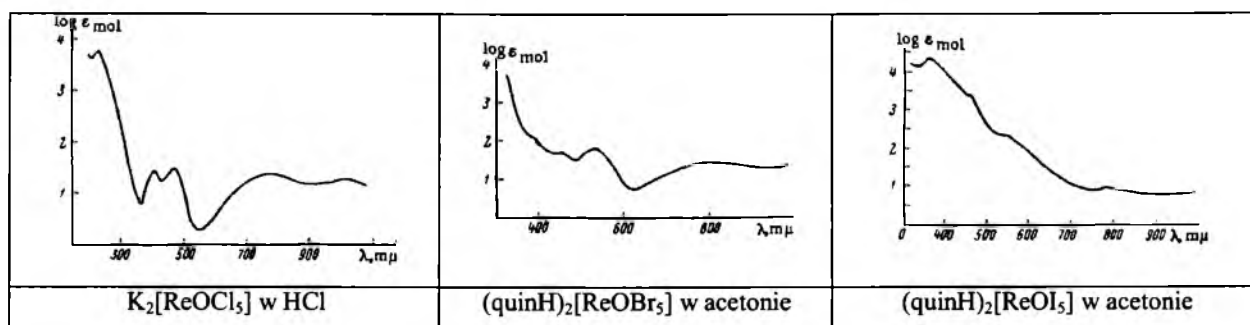
Właściwości spektroskopowe związków renu(V) $[\text{ReOX}_5]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) były przedmiotem badań B. Jeżowskiej-Trzebiatowskiej [92,93] i zostały przeanalizowane w oparciu o uproszczony diagram orbitali molekularnych (rysunek 3.3.).



Rysunek 3.3. Uproszczony diagram orbitali molekularnych $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ [92,93].

Jony kompleksowe $[\text{ReOX}_5]^{2-}$ posiadają zaburzoną symetrię oktaedryczną C_{4v} . Przejściu od symetrii O_h do symetrii C_{4v} towarzyszy rozszczepienie trzykrotnie zdegenerowanego poziomu orbitalnego t_{2g} na poziom b_2 i e oraz rozszczepienie dwukrotnie zdegenerowanego poziomu e_g na orbitale b_1 i a_1 . W rezultacie najwyżej zajęty orbital molekularny jest niewiążący orbital b_2 mający w głównej mierze charakter orbitalu $5d_{xy}$ atomu centralnego, a termem podstawowym jest 1A_1 . Koreluje to z wynikami badań magnetycznych potwierdzającymi właściwości diamagnetyczne związków $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5]$, $(\text{quinH})_2[\text{ReOBr}_5]$ i $(\text{quinH})_2[\text{ReOI}_5]$. Niskoenergetyczne antywiążące orbitale e^* , b_1^* i a_1^* mają także głównie charakter orbitali d atomu centralnego, odpowiednio $5d_{yz}$ i $5d_{xz}$ (e^*), $5d_{x^2-y^2}$ (b_1) i $5d_{z^2}$ (a_1).

Rysunek 3.4 prezentuje widma elektronowe kompleksów $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5]$, $(\text{quinH})_2[\text{ReOBr}_5]$ i $(\text{quinH})_2[\text{ReOI}_5]$.



Rysunek 3.4. Widma elektronowe $K_2[ReOCl_5]$, $(quinH)_2[ReOBr_5]$ i $(quinH)_2[ReOI_5]$ [92,93].

W widmie elektronowym kompleksu $K_2[ReOCl_5]$ obserwuje się cztery mało intensywne pasma w zakresie widzialnym przy 1099, 800, 481 i 413 nm oraz intensywne pasmo w zakresie nadfioletu z maksimum przy 241 nm. Dwa najniżej energetyczne pasma zostały przypisane przejściom z niewiążącego orbitalu $b_2(d_{xy})$ na orbital $e^*(d_{xz,yz})$ ($^1A_1 \rightarrow ^3E$, $^1A_1 \rightarrow ^1E$), a pasma przy 481 i 413 nm odpowiadają odpowiednio przejściom z niewiążącego orbitalu $b_2(d_{xy})$ odpowiednio na antywiążące orbitale $b_1^*(d_{x^2-y^2})$ i $a_1^*(d_z^2)$ ($^1A_1 \rightarrow ^1A_2$, $^1A_1 \rightarrow ^1B_2$). Wszystkie te przejścia mają charakter przejść w polu ligandów ($d-d$). Intensive pasmo w zakresie UV ma charakter przejścia LMCT i odpowiada przejściu z poziomu e_π mającego w dużym stopniu charakter atomowych orbitali tlenu na poziom e^* o charakterze atomowych orbitali metalu.

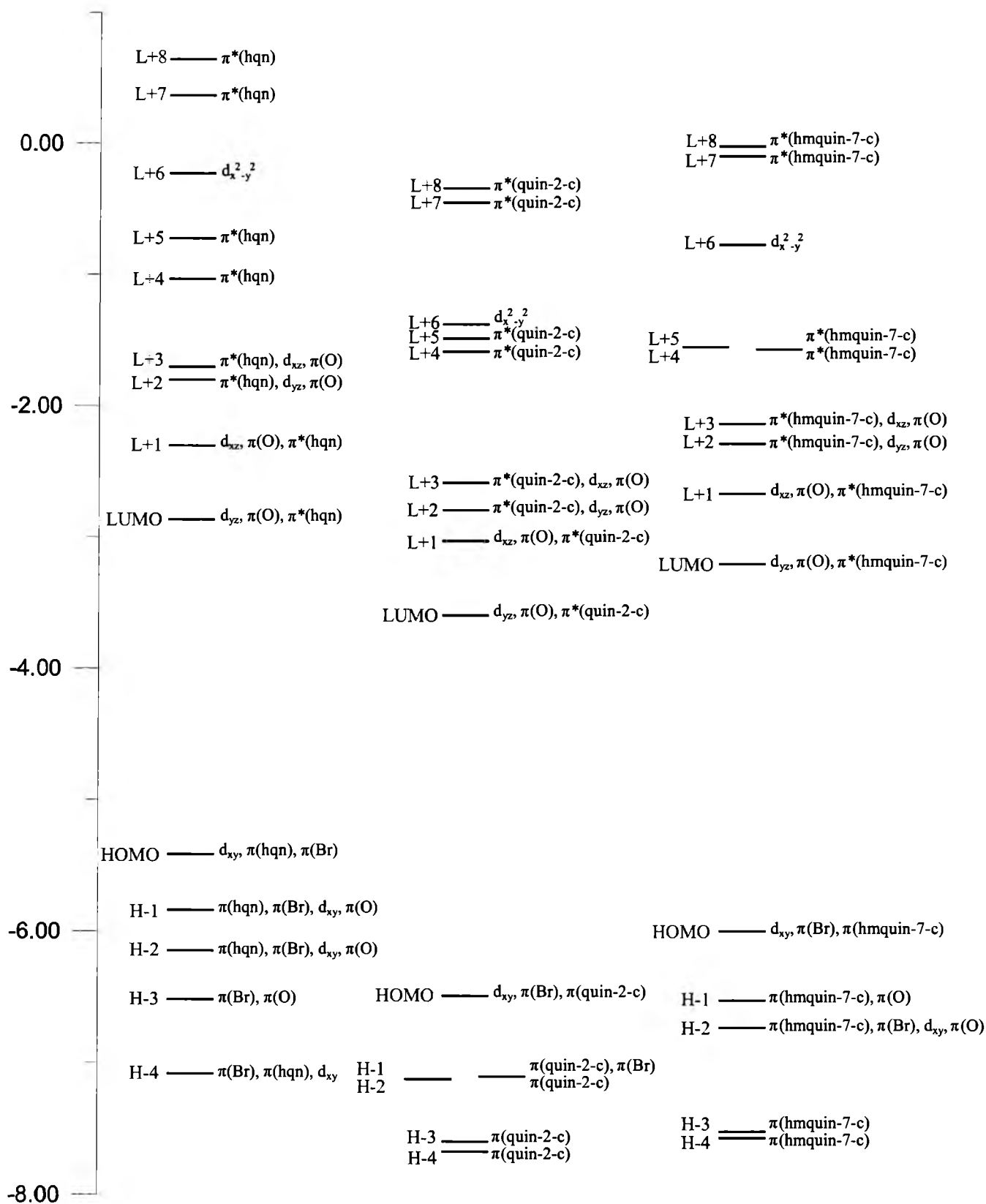
W widmach elektronowych kompleksów $(quinH)_2[ReOBr_5]$ i $(quinH)_2[ReOI_5]$ obserwuje się tylko trzy mało intensywne pasma w zakresie widzialnym. Brak dwóch pozostałych pasm wyjaśnia się ich przesunięciem w kierunku fal dłuższych w rezultacie wzrostu parametru rozszczepienia w szeregu $I < Br < Cl$ [92,93].

W przypadku układów bardziej złożonych, w tym kompleksów $[ReOX(N-O)_2]$, doświadczalne rozróżnienie poszczególnych rodzajów przejść nie zawsze jest łatwe. Szczególnie trudne, i nie zawsze jednoznaczne, jest rozróżnienie przejść redoksowych i przejść w polu ligandów. Te ostatnie są zazwyczaj maskowane przez bardziej intensywne przejścia przeniesienia ładunku. Z tych też względów wzrasta coraz bardziej zainteresowanie metodami chemii kwantowej, a dzięki komputerom o dużej mocy obliczeniowej metody obliczeniowe są obecnie szeroko dostępne i mogą być stosowane do przewidywania danych spektroskopowych nawet dużych cząsteczek związków kompleksowych. Szczególnym zainteresowaniem w chemii koordynacyjnej cieszą się metody w teorii funkcjonału gęstości (*Density Functional Theory, DFT*) i teorii funkcjonału gęstości zależnego od czasu (*Time-Dependent DFT*). Są one na tyle poprawne, że z powodzeniem konkurują z bardziej czasochłonnymi i droższymi metodami obliczeniowymi.

W oparciu o wyniki obliczeń TDDFT w pracach [75–77] zostały przedyskutowane widma elektronowe kompleksów $[\text{ReOBr}(\text{hqn})_2]$, $[\text{ReOBr}(\text{quin-2-COOH})_2]$ i $[\text{ReOBr}_2(\text{hmquin-7-COOH})_2]$.

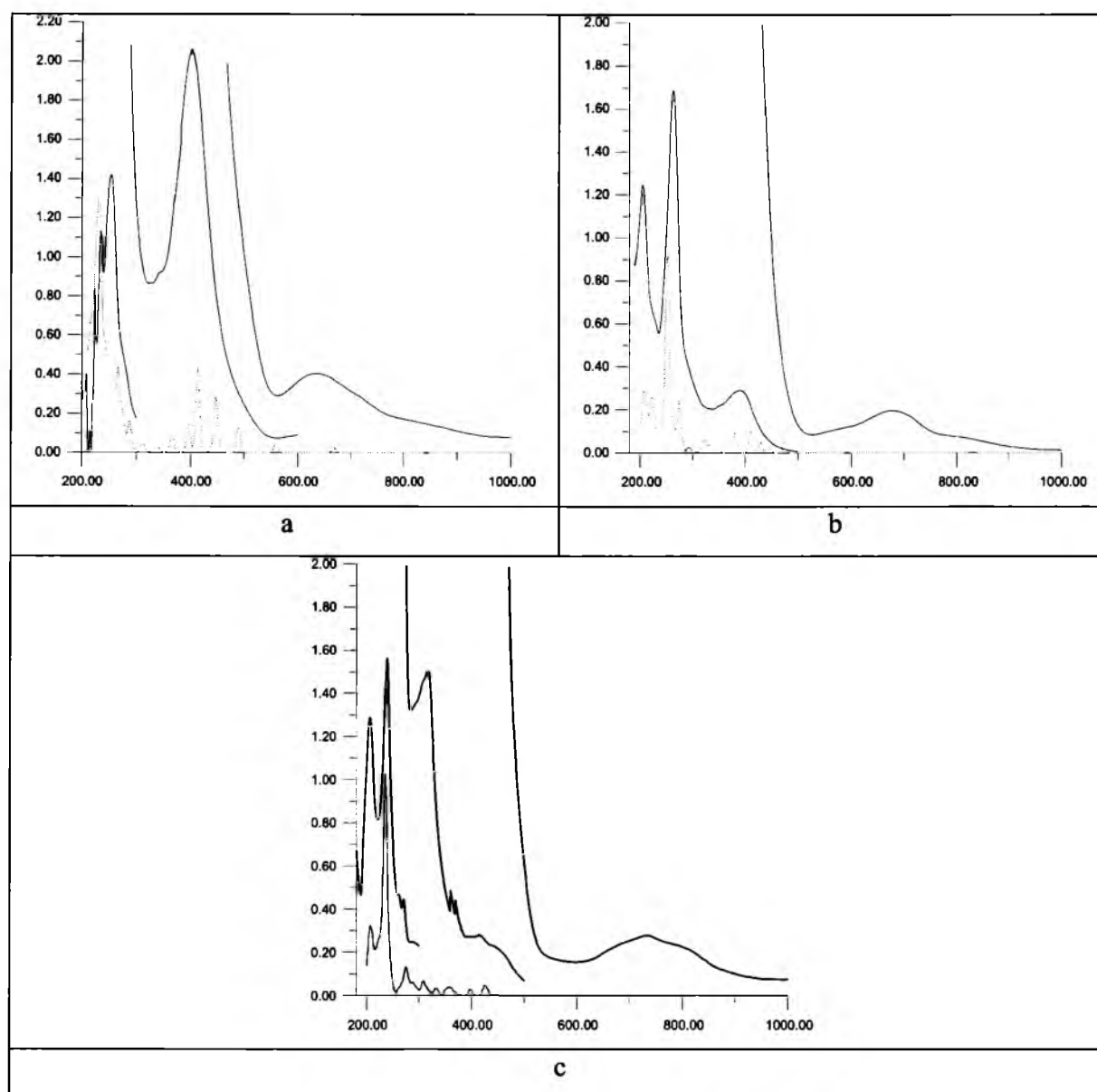
Energie i charakter kilku najwyższych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych niezajętych orbitali molekularnych dla kompleksów $[\text{ReOBr}(\text{hqn})_2]$, $[\text{ReOBr}(\text{quin-2-COOH})_2]$ i $[\text{ReOBr}_2(\text{hmquin-7-COOH})_2]$ przedstawiono na rysunku 3.5.

Jak widać z rysunku 3.5 charakter orbitali molekularnych w kompleksach $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ jest bardziej złożony niż miało to miejsce w przypadku $[\text{ReOX}_5]^{2-}$. Dla wszystkich kompleksów $[\text{ReOBr}(\text{hqn})_2]$, $[\text{ReOBr}(\text{quin-2-COOH})_2]$ i $[\text{ReOBr}_2(\text{hmquin-7-COOH})_2]$, najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO składa się z orbitalu $5d_{xy}$ renu oraz z orbitali p_π ligandów bromkowych i $\pi_{\text{N-O}}$ ligandów chelatowych, przy czym główny wkład pochodzi od atomu centralnego. Z pewnym przybliżeniem można przyjąć, że orbital ten ma głównie charakter orbitalu $5d_{xy}$ atomu renu. Udział orbitalu $5d_{xy}$ atomu centralnego jest również widoczny w niżej energetycznych zajętych orbitalach HOMO–1 lub HOMO–2 kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, ale w tym przypadku nie jest to wkład dominujący. Niżej energetyczne zajęte orbitale molekularne kompleksów $[\text{ReOBr}(\text{hqn})_2]$, $[\text{ReOBr}(\text{quin-2-COOH})_2]$ i $[\text{ReOBr}_2(\text{hmquin-7-COOH})_2]$ mają głównie charakter orbitali π ligandów X^- i N-O . Dominujący udział orbitali $2p_\pi$ terminalnego liganda okso jest widoczny w znacznie niżej zajętych energetycznych orbitalach molekularnych. Orbitale LUMO i LUMO+1 w kompleksach $[\text{ReOBr}(\text{hqn})_2]$, $[\text{ReOBr}(\text{quin-2-COOH})_2]$ i $[\text{ReOBr}_2(\text{hmquin-7-COOH})_2]$ są zlokalizowane na orbitalach $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ atomu renu z pewnym wkładem orbitali $2p_\pi$ tlenu i π^* -antywiążących orbitali liganda chelatowego. W dużym stopniu orbitale te mają charakter antywiążących orbitali molekularnych $\pi^*_{\text{Re=O}}$. Orbitale $5d_{x^2-y^2}$ i $5d_z^2$ atomu centralnego stanowią dominujący udział odpowiednio w orbitalach molekularnych LUMO+6 i LUMO+12. Pozostałe najniższe niezajęte orbitale molekularne mają głównie charakter π -antywiążących orbitali ligandów chelatowych.



Rysunek 3.5. Energie i charakter wybranych najniższych niezajętych i najwyższych zajętych orbitali molekularnych dla oksokompleksów renu(V) [ReOBr(hqn)₂], [ReOBr(quin-2-COOH)₂] i [ReOBr₂(hmquin-7-COOH)₂].

Rysunek 3.6 prezentuje eksperymentalne i obliczone widma elektronowe kompleksów [ReOBr(hqn)₂], [ReOBr(quin-2-c)₂] i [ReOBr(hmquin-7-COOH)₂]. Każde obliczone przejście elektronowe jest reprezentowane za pomocą funkcji gaussowskiej $y = ce^{-bx^2}$, gdzie wysokość (c) odpowiada sile oscylatora, a b równe jest 0.04 nm⁻².



Rysunek 3.6. Eksperymentalne (kolor czarny) i obliczone (kolor czerwony) widma elektronowe oksokompleksów renu(V) [ReOBr(hqn)₂] (a), [ReOBr(quin-2-COOH)₂] (b) i [ReOBr(hmquin-7-COOH)₂] (c)

Z kolei, w tabeli 3.8 zostały zawarte położenia pasm absorpcyjnych kompleksów [ReOBr(hqn)₂], [ReOBr(quin-2-c)₂] i [ReOBr(hmquin-7-c)₂] wraz z odpowiadającymi im molowymi współczynnikami absorpcji.

Tabela 3.8. Parametry spektroskopowe UV-Vis dla oksokompleksów renu(V) [ReOX(N–O)₂].

Oksokompleks renu(V)	Rozpuszczalnik	UV-Vis (λ_{max} /nm) ($10^{-3}\epsilon$ M ⁻¹ cm ⁻¹)	Lit.
[ReOBr(hqn) ₂]	CH ₂ Cl ₂	865.4 (70), 639.0 (220), 414.4 (5050), 253.6 (28100)	75
[ReOBr(quin-2-c) ₂]	CH ₃ CN	815.0 (100), 727.7 (125), 435.4 (2720), 417.9 (3220), 370.3 (5115), 360.6 (5600), 271.0 (25650), 239.1 (90375), 206.6 (73950)	76
[ReOBr(hmquin-7-c) ₂]	CH ₃ CN	807.0 (65), 685.7 (170), 587.2 (100), 397.8 (6380), 263.0 (38300), 206.3 (28090)	77

W widmach elektronowych kompleksów [ReOBr(hqn)₂], [ReOBr(quin-2-c)₂] i [ReOBr(hmquin-7-COOH)₂] obserwuje się dwa lub trzy pasma o niskiej intensywności położone w zakresie 865-550 nm. Obliczenia TD-DFT wykazały, że pasma te odpowiadają przejściom między orbitalami HOMO→LUMO i HOMO→LUMO+1. Przejściom tym można przypisać mieszany charakter LF/LMCT/LLCT przy uwzględnieniu zdelokalizowanego charakteru orbitali molekularnych HOMO, LUMO i LUMO+1 lub charakter przejść *d*→*d*, jeżeli uwzględnione zostaną jedynie główne udziały. Każdemu następnemu pasmu absorpcyjnemu w widmach UV-Vis kompleksów [ReOBr(hqn)₂], [ReOBr(quin-2-c)₂] i [ReOBr(hmquin-7-COOH)₂] przyporządkowano w oparciu o obliczenia TDDFT więcej niż jedno przejście elektronowe. Wynika to z faktu, że pasma absorpcyjne o podobnych energiach zlewają się, a pasma silniejsze zakrywają słabsze. Szczegółowa analiza wyników obliczeń TDDFT dla kompleksów [ReOBr(hqn)₂], [ReOBr(quin-2-c)₂] i [ReOBr(hmquin-7-COOH)₂] została zawarta odpowiednio w pracach [75–77]. W przypadku kompleksów [ReOBr(hqn)₂] i [ReOBr(hmquin-7-COOH)₂] przejścia elektronowe odpowiadające eksperymentalnemu pasmu przy ~400 nm pochodzą zarówno od przejść przeniesienia ładunku z metalu na ligand (*d*→ π (L)) jak i przejść przeniesienia ładunku z ligandu na metal (π (L)/ π (Br)/ π (O)→*d*). Dla kompleksu [ReOBr(quin-2-c)₂], pasmom przy 435, 370 i 361 nm przyporządkowano przejścia o charakterze LMCT, a pasmu przy 418 nm odpowiadają przejścia o charakterze MLCT. Najwyżej energetyczne pasma (poniżej 300 nm) dla wszystkich trzech kompleksów są rezultatem przejść przeniesienia ładunku z ligandu na ligand (LLCT) i przejść wewnątrz ligandów (IL). Przyporządkowanie obliczonych przejść elektronowych pasmom eksperymentalnym zostało oparte na energii przejść oraz charakterze orbitali biorących udział w danym przejściu elektronowym.

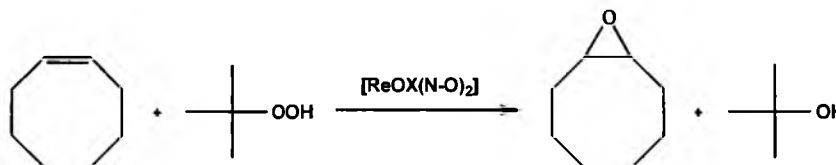
3.1.4. Właściwości katalityczne.

3.1.4.1. Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ jako katalizatory reakcji epoksydacji olefin.

Epoksydacja olefin przy użyciu wodoronadtlenków organicznych (ROOH) jako źródła tlenu zaliczana jest do jednych z najważniejszych reakcji w chemii organicznej i do chwili obecnej jest przedmiotem wielu intensywnych badań. Niewątpliwym powodem tak dużego zainteresowania tą reakcją jest znaczenie epoksydów. Wykorzystuje się je jako półprodukty w laboratoryjnej i przemysłowej syntezie organicznej do produkcji farmaceutyków (1,2,3,4-diepoksybutan), kosmetyków (1,2-epoksypropan), pestycydów, plastyfikatorów, żywic epoksydowych [94].

W reakcjach epoksydacji olefin najczęściej stosowane są katalizatory homogeniczne w postaci związków kompleksowych metali przejściowych, w tym tytanu, wanadu, molibdenu, wolframu i rutenu.

Oksokompleksy renu(V) $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ zostały zastosowane jako katalizatory reakcji epoksydacji olefin po raz pierwszy w 2007 roku przez W. Hermanna i współpracowników [66]. Obecnie badania w tym zakresie prowadzi także grupa N. Mösch-Zanetti ze styryjskiego Uniwersytetu Karola Franciszka w Grazu [79,84]. Właściwości katalityczne kompleksów renu(V) z reguły testuje się badając najczęściej reakcję epoksydacji *cis*-cyklooktenu przy zastosowaniu wodoronadtlenku *tert*-butylu jako źródła tlenu (rysunek 3.7).



Rysunek 3.7. Reakcja epoksydacji *cis*-cyklooktenu na katalizatorach renowych $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu jako źródła tlenu.

Jest to układ modelowy bardzo często i chętnie stosowany, ponieważ zarówno *cis*-cyklookten jak i jego produkty utlenienia są łatwo dostępne, a to umożliwia monitorowanie reakcji epoksydacji za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

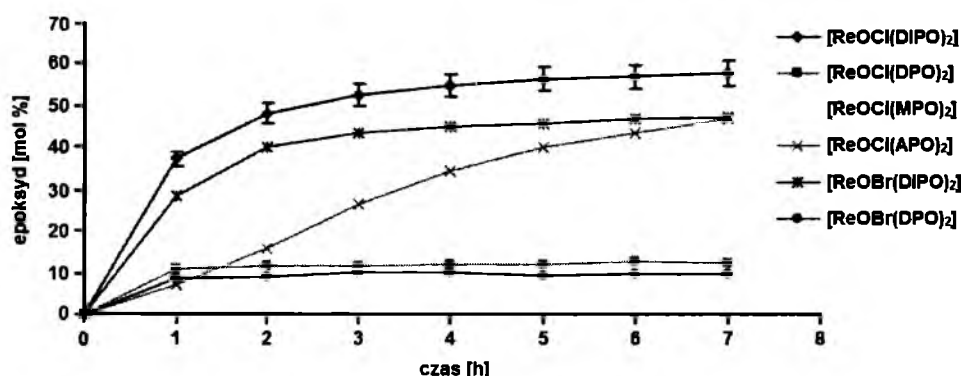
Tabela 3.9 prezentuje wyniki epoksydacji *cis*-cyklooktenu prowadzonej przy zastosowaniu kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ jako katalizatorów.

Tabela 3.9. Wyniki epoksydacji *cis*-cyklooktenu na katalizatorach renowych [ReOX(N–O)₂] przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu jako źródła tlenu.

Katalizator	Typ izomerii	Czas [h]	Wydajność epoksydu [%]	Lit.
[ReOCl(DiPO) ₂]	–	240	62	79
[ReOCl(DPO) ₂]	C	240	13	79
[ReOCl(MPO) ₂]	–	240	53	79
[ReOCl(APO) ₂]	D	240	50	79
[ReOBr(DiPO) ₂]	–	240	60	79
[ReOBr(DPO) ₂]	–	240	12	79
[ReOCl(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂]	D	120	47	84
[ReO(CH ₃ CN)(C ₁₀ H ₉ N ₂ O) ₂] ⁺	C	120	57	84
[ReOCl(C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	–	120	59	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	D	120	61	84
[ReOCl(C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O) ₂]	D	120	49	84

WNTB, [ReOX(N–O)₂] (2 mol-%), CHCl₃, 50°C.

Dla pierwszych sześciu kompleksów z tabeli 3.9 zależność wydajności epoksycyklooktanu od czasu reakcji została przedstawiona także na rysunku 3.8.



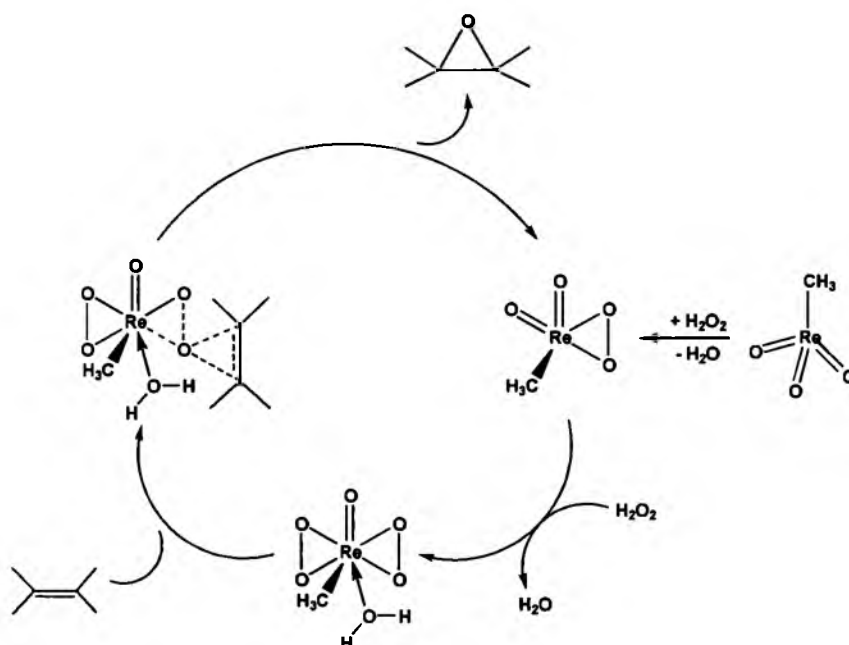
Rysunek 3.8. Zależność wydajności epoksycyklooktanu od czasu.

Z danych zawartych w tabeli 3.9 i przedstawionych na rysunku 3.8 wynika, że kompleksy renu(V) [ReOX(N–O)₂] katalizują reakcję epoksydacji, a ich aktywność katalityczna zależy od rodzaju N,O-donorowego liganda, tzn. jego elektronowych i sterycznych właściwości. Nie zauważa się natomiast wpływu rodzaju halogenu na aktywność katalityczną kompleksów [ReOX(N–O)₂]. Dla wszystkich reakcji epoksydacji *cis*-cyklooktenu prowadzonych w obecności katalizatorów [ReOX(N–O)₂], krzywe prezentujące zależność wydajności epoksycyklooktanu od czasu mają kształt zbliżony do tych przedstawionych na rysunku 3.8. W bardzo krótkim czasie osiągnęte są stosunkowo wysokie wydajności epoksycyklooktanu, po czym krzywa osiąga *plateau*, co jest wynikiem rozkładu lub dezaktywacji aktywnej formy katalizatora [79,84].

Katalizatory $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ odznaczają się wysoką selektywnością. W porównaniu jednak z metylotrioksorenenem(VII) (MTO) wykazują niższą efektywność. *Cis*-cyklookten w obecności MTO w 30% roztworze H_2O_2 ulega 100% konwersji do epoksycyklooktanu, natomiast w obecności zasad Lewisa – pirydyny i pirazolu konwersja cyklooktenu wynosi odpowiednio 99 i 89% [95, 96].

W reakcjach epoksydacji katalizowanych kompleksami $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ nie osiąga się tak dobrych konwersji jak w przypadku stosowania MTO jako katalizatora. Niemniej jednak wyniki są na tyle zadawalające i obiecujące, że prowadzi się intensywne poszukiwania nowych bardziej skutecznych katalizatorów reakcji epoksydacji wśród oksokompleksów renu(V). Związki renu(V) mają tę przewagę nad połączeniami renu(VII), że są mniej wrażliwe na powietrze i wilgoć, a ich synteza jest znacznie prostsza i mniej kosztowna.

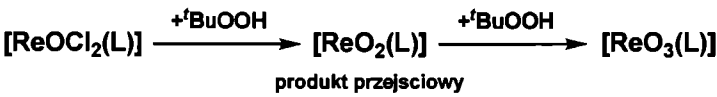
Do chwili obecnej nie udało się jednak określić mechanizmu reakcji epoksydacji katalizowanej kompleksami renu(V) $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$. Nie jest znana aktywna forma katalizatora. Przypuszcza się, że za właściwości katalityczne odpowiada perokso związek renu(VII), podobnie jak to ma miejsce w reakcji epoksydacji olefin aktywowanej nadtlaniem wodoru i katalizowanej przez MTO (rysunek 3.9) [57].



Rysunek 3.9. Schemat mechanizmu reakcji epoksydacji 2,3-dimetylobut-2-enu aktywowanej przez H_2O_2 i katalizowanej przez MTO.

Wskazują na to badania N. Mösch-Zanetti i współpracowników dotyczące reakcji epoksydacji *cis*-cyklooktenu katalizowanej kompleksami $[\text{ReOCl}_2(\text{L})]$, gdzie L = tridentne ligandy

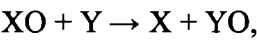
N,N,O-donorowe [97]. Monitorowanie tej reakcji za pomocą ^1H i ^{13}C NMR, a także UV-Vis pozwoliło stwierdzić, że kompleks renu(V) $[\text{ReOCl}_2(\text{L})]$ ulega przekształceniu do związku renu(VII) $[\text{ReO}_3(\text{L})]$, najprawdopodobniej poprzez przejściowy dioksokompleks $[\text{ReO}_2(\text{L})]$.



Wykluczono również, że związki $[\text{ReOCl}_2(\text{L})]$ i $[\text{ReO}_2(\text{L})]$ są aktywnymi formami katalizatora w reakcji epoksydacji *cis*-cyklooktenu. Wskazują na to stałe szybkości reakcji tworzenia produktu przejściowego ($k_1 = 1.047 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) oraz epoksydacji ($k_2 = 1.770 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Ta pierwsza jest o kilka rzędów większa w porównaniu ze stałą szybkości epoksydacji.

3.4.2. Kompleksy typu $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ jako katalizatory reakcji przenoszenia atomu tlenu (OAT).

Reakcje przenoszenia atomu tlenu (OAT) przebiegające zgodnie z równaniem:



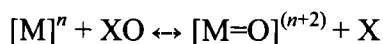
w których akceptorami atomu tlenu (Y) są organiczne tioetery i fosfiny, natomiast donorami atomu tlenu (XO) N-tlenki pirydyny (PyO), *t*-BuOOH i nieorganiczne oksoaniony, są dwuelektronowymi procesami redoks. Przykładowe reakcje OAT zostały przedstawione w tabeli 3.10 [98].

Tabela 3.10. Reakcje przenoszenia atomu tlenu (OAT) i ich entalpie swobodne.

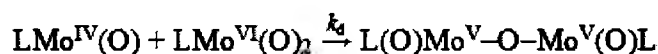
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{S}}-\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$	$-\Delta G^\circ = 105 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{Ph} + \text{PPh}_3 \longrightarrow \text{Ph}_3\text{P}=\text{O} + \text{Ph}-\text{S}-\text{Ph}$	$-\Delta G^\circ = 243 \text{ kJ mol}^{-1}$

Chociaż entalpia swobodna tych reakcji jest mniejsza od 0, to żadna z tych reakcji nie zachodzi samorzutnie w warunkach normalnych, energia aktywacji jest zbyt wysoka i reakcje nie zachodzą lub zachodzą bardzo wolno. Odpowiedzią natury na to wyzwanie są enzymy molibdenowe lub wolframowe występujące prawie we wszystkich organizmach żywych od mikroorganizmów po człowieka [99,100]. Chociaż mechanizmy działania centrów aktywnych tych enzymów pozostają niewyjaśnione istnieje wiele dowodów na to, że reduktaza DMSO,

oksydaza siarczynowa i reduktaza azotanowa katalizują reakcje przenoszenia atomu tlenu [101–103]:

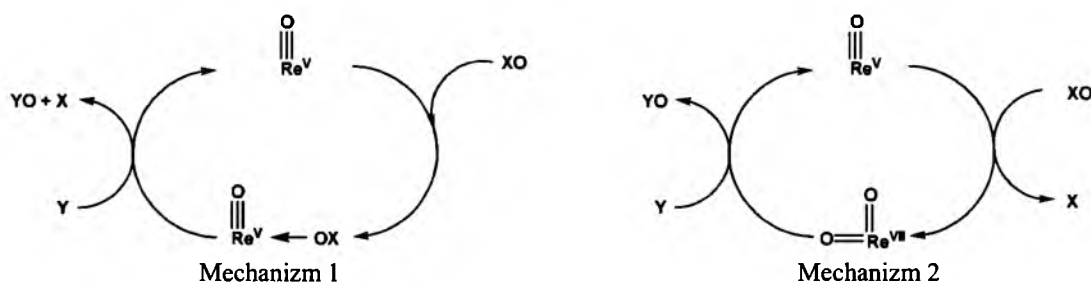


Do badań kinetycznych nad procesami OAT zachodzącymi w układach biologicznych wykorzystuje się najczęściej dwie reakcje modelowe: redukcję sulfotlenków do siarczków lub redukcję N-tlenków amin do amin, które prowadzi się w obecności oksokompleksów molibdenu(IV) i renu(V) lub związków renu(VII) [57–59,104–112]. W przeciwieństwie do molibdenu ren nie jest biometalem, ale jony Re(V), Re(VII) są izoelektronowe odpowiednio z jonami Mo(IV) i Mo(VI), a oksokompleksy renu(V) świetnie nadają się do badania reakcji przenoszenia atomu tlenu. Po pierwsze, reakcja OAT katalizowana oksozwiązkami renu(V) zachodzi znacznie szybciej niż z udziałem modelowych oksokompleksów molibdenu(IV). Ponadto, oksozwiązki renu(V) są trwałe w cyklu katalitycznym, zaś niektóre oksokompleksy molibdenu(IV) mogą ulegać dezaktywacji. Aktywny katalitycznie dioksokompleks Mo(VI) $[MoO_2(L)_2]$ reagując z oksokompleksem Mo(IV) $[MoO(L)_2]$ tworzy nieaktywny katalitycznie, a trwały termodynamicznie dwurdzeniowy μ -oksokompleks Mo(V) – $[(L)_2Mo^VOMo^V(L)_2]$.



Co ważne również, związki renu otrzymuje się w znacznie prostszy sposób i są one bardziej odporne na wilgoć niż katalizatory molibdenowe.

Zaproponowane zostały dwa różne mechanizmy wyjaśniające przebieg reakcji przenoszenia atomu tlenu katalizowanej przez oksokompleksy renu(V) (rysunek 3.10).

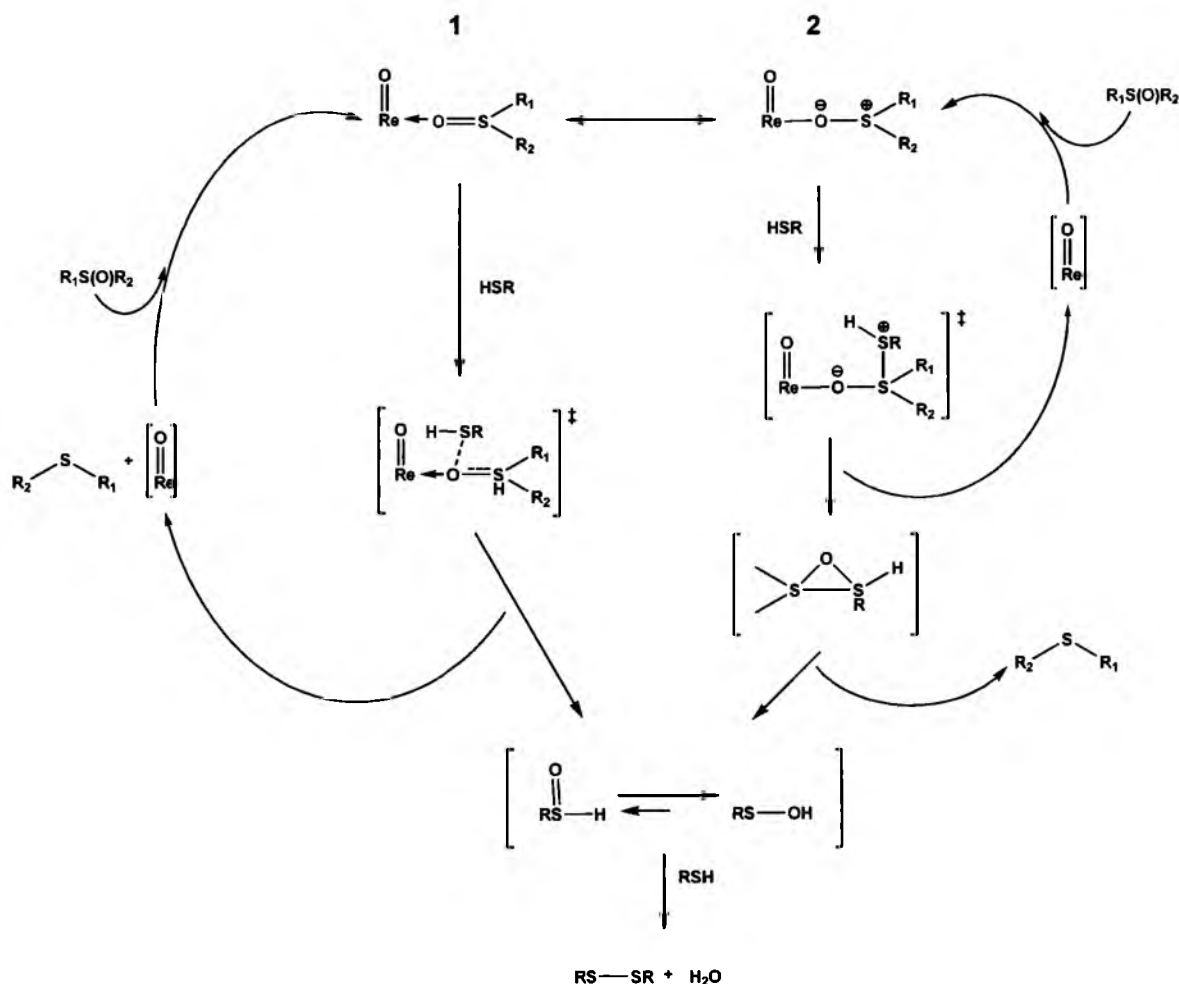


Rysunek 3.10. Schematy mechanizmów reakcji OAT katalizowanych przez oksokompleksy renu(V).

Zgodnie z pierwszym mechanizmem oksokompleks renu(V) zachowuje się jak kwas Lewisa i obniżenie energii aktywacji reakcji przenoszenia atomu tlenu w tym przypadku następuje poprzez przyłączenie donora atomu tlenu (XO) do centrum metalicznego katalizatora. Mechanizm ten został podany przez Abu-Omara w 1998 w rezultacie badań nad reakcją:

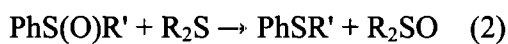


katalizowaną przez $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ [110,111]. Bardziej szczegółowy przebieg tej reakcji prezentuje rysunek 3.11.

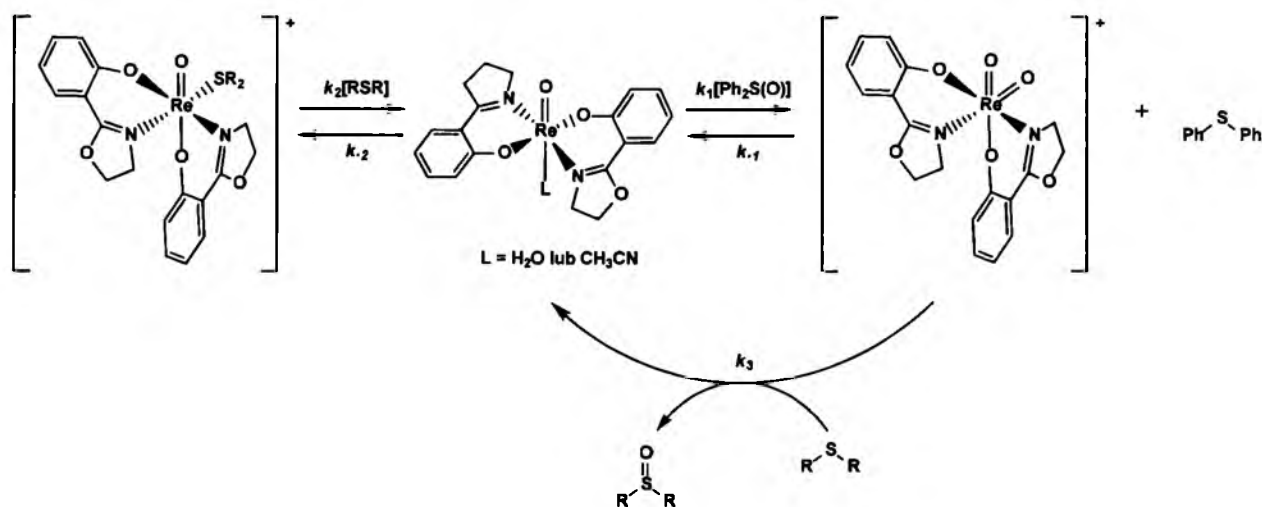


Rysunek 3.11. Schemat mechanizmu reakcji utleniania tioli do dwusiarczków z sulfotlenkami katalizowanej przez $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ (1 - atak tiolu na atom tlenu, 2 - atak tiolu na atom siarki; $\text{Re}=\text{O} - \text{LCl}_3\text{Re}=\text{O}$, gdzie L jest tiolem lub sulfotlenkiem).

W oparciu o drugi mechanizm wyjaśniona została aktywność katalityczna kompleksu $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2](\text{OTf})$ w reakcji:



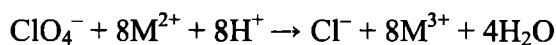
W tym przypadku w pierwszym etapie następuje utlenienie oksokompleksu renu(V) przez donor atomu tlenu (XO), a następnie zachodzi redukcja utworzonego dioksokompleksu renu(VII) przez akceptor atomu tlenu (Y) [113–115]. Szczegółowy przebieg reakcji OAT z sulfotlenku do siarczku katalizowanej przez $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2](\text{OTf})$ prezentuje rysunek 3.12.



Rysunek 3.12. Schemat mechanizmu reakcji OAT z sulfotlenku do siarczku katalizowanej przez $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2]^+$.

Zgodnie z tym mechanizmem zachodzą również reakcje przenoszenia atomu tlenu z sulfotlenków do sulfotlenków, N-tlenków amin do siarczków, sulfotlenków do fosfin prowadzone odpowiednio wobec katalizatorów – $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2]^+$ lub $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{thoz})_2]^+$ [78].

Katalizowana przez kompleksy metali reakcja przenoszenia atomu tlenu OAT jest także ważna z punktu widzenia środowiskowego. W tym przypadku chodzi o redukcję jonów chloranowych(VII) do chlorkowych. Obecność chloranów(VII) w wodzie stanowi poważny problem. Nawet małe ilości jonów ClO_4^- są niepożądane, gdyż wykazują działanie toksyczne. Kumulując się w tarczycy hamują produkcję ważnych hormonów – tyroksyny i trijodotyroniny i dlatego powinny być starannie usuwane [116]. Stosowane do usuwania chloranów(VII) z wody klasyczne metody chemiczne (adsorpcyjne i jonowymienne, a także strąceniowe) i biologiczne – ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność chloranów(VII) w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, a także kinetyczną bierność w stosunku do reduktorów – są mało efektywne i wyjątkowo kosztowne [117–122]. Jon chloranowy(VII) jest silnym utleniaczem w wodnych roztworach kwasów, $E^0 = +1.23\text{V}$ dla $\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$. Redukcja jonów chloranowych(VII) dwuwartościowymi jonami metali pierwszego szeregu przejściowego nie przebiega lub przebiega niezwykle wolno [123–127].

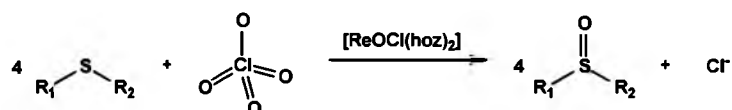


$\text{M} = \text{metale } 3d - \text{Fe, Cr, Mn, itd.}$

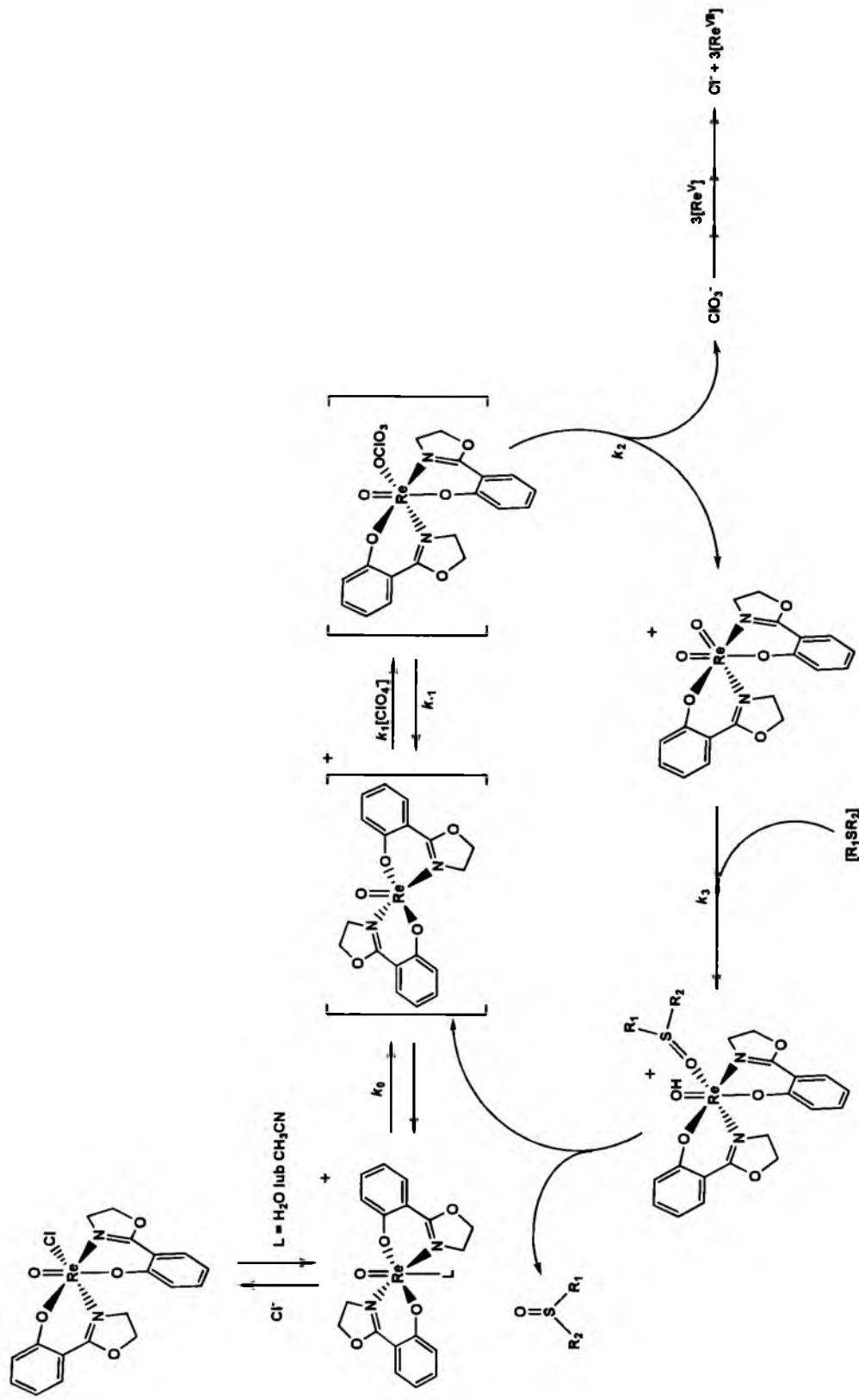
Silny reduktor $\text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})}$ nie reaguje z chloranami(VII) i jest trwały w 1.0 M roztworze HClO_4 [128]. Natomiast reakcja $\text{Ti}^{3+}_{(\text{aq})}$ z jonami chloranowymi(VII) zachodzi bardzo wolno [129]. Bierność kinetyczna ClO_4^- w stosunku do reduktorów jest przypisywana słabej

nukleofilowości i zasadowości oraz ekranowaniu atomu chloru przez cztery atomy tlenu [130,131]. Uzasadnia to ciągle prowadzenie intensywnych badań nad poszukiwaniem nowych i tańszych metod. Zastosowanie katalizatorów redukcji jonów chloranowych(VII) wydaje się być jednym z najbardziej skutecznych i wydajnych sposobów oczyszczania wody z chloranów(VII).

Jako katalizatory reakcji OAT z udziałem jonów chloranowych(VII) były również badane oksozwiązki renu. Na specjalną uwagę zasługują badania prowadzone w latach 2000–2004 przez M. Abu-Omara i współpracowników, a dotyczące aktywności katalitycznej kompleksów $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$, gdzie $\text{N-O} = 2\text{-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina}$ lub $2\text{-(2'-hydroksyfenylo)-2-tiazolina}$ [65,73,74]. Związki te oraz ich kationowe pochodne $[\text{ReO}(\text{L})(\text{N-O})_2]^+$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{CN}$; $\text{N-O} = \text{hoz}, \text{thoz}$) otrzymywane w wyniku oderwania atomu chloru kompleksu $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$ przez trifluorometanosulfonian srebra AgOTf okazały się wyjątkowo efektywnymi katalizatorami reakcji OAT z chloranu(VII) do siarczku organicznego.



Jon chloranowy(VII) całkowicie redukuje się do jonów chlorkowych, a reakcja zachodzi zgodnie z mechanizmem przedstawionym na rysunku 3.13.


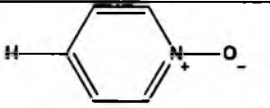
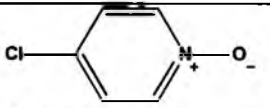


Rysunek 3.13. Schemat mechanizmu reakcji OAT z chloranu(VII) do siarczku organicznego katalizowanej przez $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2]^+$.

Oderwaniu atomu chloru w $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$ przez trifluorometanosulfonian srebra (AgOTf) i utworzeniu kationowego oksokompleksu renu(V) $[\text{ReO}(\text{L})(\text{hoz})_2]^+$ towarzyszy izomeryzacja $\text{cis-N,N-}[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2] \rightarrow \text{trans-N,N-}[\text{ReO}(\text{L})(\text{hoz})_2]^+$. Labilna cząsteczka rozpuszczalnika zajmuje położenie *trans* do liganda okso. Powstały kationowy oksokompleks renu(V) o geometrii oktaedrycznej przekształca się w niewysycony koordynacyjnie kompleks o geometrii piramidy kwadratowej $[\text{ReO}(\text{hoz})_2]^+$. Jony chloranowe(VII) koordynują monodentnie do atomu centralnego kompleksu $[\text{ReO}(\text{hoz})_2]^+$, następuje ich redukcja do jonów chlorkowych i postaje kationowy dioksokompleks renu(VII) $[\text{ReO}_2(\text{hoz})_2]^+$. Jest to etap determinujący szybkość reakcji (RDS). W obecności siarczku organicznego przejściowy dioksokompleks renu(VII) oddaje ligand okso siarczкови i odnawia kationowy oksokompleks renu(V) o geometrii piramidy kwadratowej.

Wybrane wyniki badań kinetycznych M. Abu-Omara i współpracowników dotyczące reakcji OAT katalizowanej przez kompleks $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$ zostały przedstawione w tabeli 3.11.

Tabela 3.11. Wyniki badań kinetycznych reakcji OAT z XO do Y na homogenicznym katalizatorze [ReOCl(hoz)₂].

Przenoszenie atomu tlenu z substratu			
[ReO(hoz) ₂] ⁺ + XO = [ReO ₂ (hoz) ₂] ⁺ + X			
XO	K ₁ / L mol ⁻¹	k ₂ / s ⁻¹	K ₁ k ₂ / L mol ⁻¹ s ⁻¹
ClO ₄ ⁻	5	0.09	0.45
ClO ₃ ⁻	208	0.134	28
	714	11	7854
	83	56	4648
	44	154	6776
<i>t</i> -BuOOH	2	80	160
Przenoszenie atomu tlenu do substratu			
[ReO ₂ (hoz) ₂] ⁺ + Y = [ReO(hoz) ₂] ⁺ + YO			
Y	k ₃ / L mol ⁻¹ s ⁻¹		
H ₃ CSCH ₃	7500		
H ₃ CS(O)CH ₃	0.85		
CH ₃ CH ₂ SCH ₂ CH ₃	6900		
(CH ₃) ₃ CSC(CH ₃) ₃	1400		
(<i>p</i> -OCH ₃ -C ₆ H ₄)SCH ₃	1271		
(<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄)SCH ₃	367		
(C ₆ H ₅)SCH ₃	110		
(<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄)SCH ₃	2.6		
(<i>p</i> -CN-C ₆ H ₄)SCH ₃	0.091		
(C ₆ H ₅)S(C ₆ H ₅)	1.1		
(C ₆ H ₅) ₃ P	> 10 ⁶		

Reakcje z jonami ClO₄⁻ i ClO₃⁻ były prowadzone w 95:5 (v/v) CH₃CN/H₂O w temperaturze 293 K, a reakcje z N-tlenkiem pirydyny i z pochodnymi N-tlenku pirydyny, a także z *t*-BuOOH były prowadzone w CH₃CN w temperaturze 293 K.

Z danych przedstawionych w tabeli 3.11 wynika, że kompleks [ReOCl(hoz)₂] jest skutecznym katalizatorem reakcji OAT. Ponadto zauważa się, że stała szybkości reakcji przenoszenia atomu tlenu OAT (*k*₂) z N-tlenku pirydyny do [ReO(hoz)₂]⁺ jest o dwa rzędy wielkości większa niż z jonów chloranowych(VII) ClO₄⁻ i chloranowych(V) ClO₃⁻ do [ReO(hoz)₂]⁺. Jony chloranowe(V) ClO₃⁻ reagują szybciej z kompleksem [ReO(hoz)₂]⁺ niż jony chloranowe(VII) ClO₄⁻. Wynika to z faktu, że stała równowagi reakcji OAT z ClO₃⁻ jest większa niż z ClO₄⁻. Należy zauważyć, że dla obu jonów wartości *k*₂ są porównywalne, natomiast wartości *K*₁ znacząco się różnią. Wprowadzenie do N-tlenku pirydyny PyO w pozycji para podstawnika elektronodonorowego (–CH₃) powoduje zmniejszenie stałej

szybkości reakcji OAT (k_2) z $p\text{-CH}_3\text{-PyO}$ do $[\text{ReO}(\text{hoz})_2]^+$, natomiast obecność podstawnika elektronoakceptorowego ($-\text{Cl}$) w pozycji para pierścienia pirydynowego prowadzi do wzrostu stałej szybkości reakcji OAT (k_2) z $p\text{-Cl-PyO}$ do $[\text{ReO}(\text{hoz})_2]^+$. Z kolei, ze stałych szybkości reakcji OAT (k_3) z $[\text{ReO}_2(\text{hoz})_2]^+$ do substratu zawartych w tabeli, wynika, że siarczki aryłowe są mniej reaktywne niż siarczki alkilowe.

Kompleks $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$ okazał się znacznie skuteczniejszym katalizatorem reakcji przenoszenia atomu tlenu niż związki molibdenu i wolframu. Stałe szybkości wybranych reakcji OAT katalizowanych związkami molibdenu, wolframu i renu zostały zebrane w tabeli 3.12.

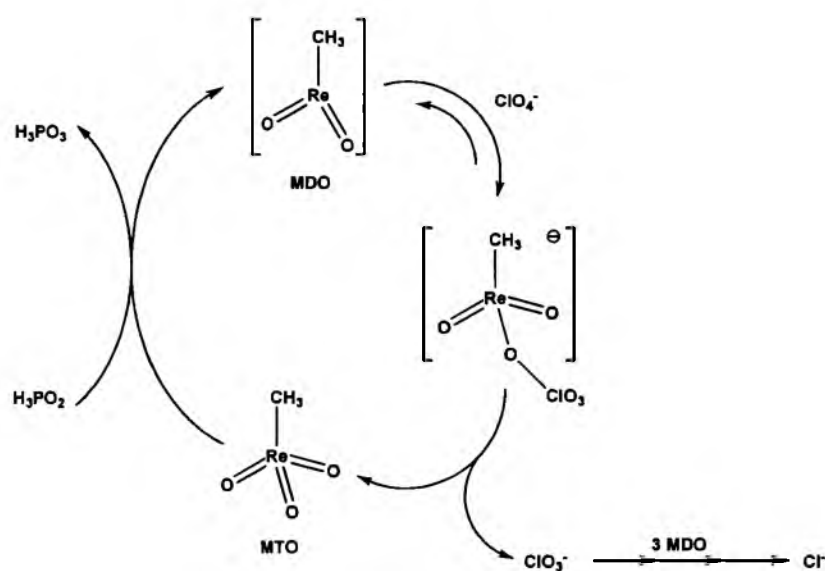
Tabela 3.12. Wyniki badań kinetycznych reakcji OAT na homogenicznych katalizatorach molibdenowych i wolframowych.

Reakcja	$k / \text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Lit.
Przenoszenie atomu tlenu z substratu		
$[\text{MoO}(\text{L-pz}_3)(\text{S}_2\text{PPr}_2)] + \text{PyO} \rightarrow [\text{MoO}_2(\text{L-pz}_3)(\text{S}_2\text{PPr}_2) + \text{Py}$	4.8×10^{-4} (298 K)	[106]
$[\text{Mo}(\text{OPh})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_2]^- + \text{Me}_2\text{SO} \rightarrow [\text{MoO}(\text{OPh})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_2]^- + \text{Me}_2\text{S}$	1.3×10^{-6} (298 K)	[132]
$[\text{W}(\text{OPh})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_2]^- + \text{Me}_2\text{SO} \rightarrow [\text{WO}(\text{OPh})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)_2]^- + \text{Me}_2\text{S}$	3.9×10^{-5} (298 K)	[133]
$[\text{MoO}(\text{bdt})_2]^{2-} + \text{Me}_3\text{NO} \rightarrow [\text{MoO}_2(\text{bdt})_2]^{2-} + \text{Me}_3\text{N}$	2.0×10^{-3} (298 K)	[134]
$[\text{WO}(\text{bdt})_2]^{2-} + \text{Me}_3\text{NO} \rightarrow [\text{WO}_2(\text{bdt})_2]^{2-} + \text{Me}_3\text{N}$	5.0×10^{-3} (298 K)	[134]
Przenoszenie atomu tlenu do substratu		
$[\text{MoO}_2(\text{L-pz}_3)(\text{S}_2\text{PPr}_2)] + \text{Ph}_3\text{P} \rightarrow [\text{MoO}(\text{L-pz}_3)(\text{S}_2\text{PPr}_2)] + \text{Ph}_3\text{P}(\text{O})$	2.5×10^{-4} (303 K)	[106]
$[\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)] + (p\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{P} \rightarrow [\text{MoO}(\text{L-NS}_2)] + \text{R}_3\text{P}(\text{O})$	9.7×10^{-3} (298 K)	[104]
$[\text{MoO}_2(\text{mnt})_2]^{2-} + (\text{MeO})_2\text{PhP} \rightarrow [\text{MoO}(\text{mnt})_2]^{2-} + (\text{MeO})_2\text{PhP}(\text{O})$	0.45 (298 K)	[135]
$[\text{WO}_2(\text{mnt})_2]^{2-} + (\text{MeO})_2\text{PhP} \rightarrow [\text{WO}(\text{mnt})_2]^{2-} + (\text{MeO})_2\text{PhP}(\text{O})$	4.5×10^{-4} (298 K)	[135]

Stałe szybkości reakcji przenoszenia atomu tlenu OAT katalizowanej przez kompleksy renu są wyraźnie wyższe niż reakcji przebiegających w obecności kompleksów molibdenu i wolframu, przykładowo stała szybkości reakcji przenoszenia atomu tlenu OAT z N-tlenku pirydyny (PyO) do oksokompleksu renu(V) $[\text{ReO}(\text{hoz})_2]^+$ jest 10^7 wyższa niż do oksokompleksu molibdenu(IV) $[\text{MoO}(\text{L-pz}_3)(\text{S}_2\text{PPr}_2)]$, a reakcja przenoszenia atomu tlenu z dioksokompleksu renu(VII) $[\text{Re}(\text{O})_2(\text{hoz})_2]^+$ do tryfenylofosfiny (PPh_3) jest 10^9 szybsza niż z dioksokompleksu molibdenu(VI) $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{L-pz}_3)(\text{S}_2\text{PPr}_2)]$ do tego samego substratu. Natomiast reakcje przenoszenia tlenu z ugrupowania $\text{W}(\text{VI})(\text{O})_2$ do akceptora Y są dużo wolniejsze niż reakcje biegnące z udziałem analogicznych kompleksów Mo(VI).

Kompleks $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$ okazał się również skuteczniejszym katalizatorem reakcji przenoszenia atomu tlenu niż metylodioksoren (MDO), chociaż szybkość redukcji chloranów(VII) z wykorzystaniem MDO jest o rząd wielkości większa niż z wykorzystaniem oksokompleksu renu(V) $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$. Jednak MDO nie jest skutecznym katalizatorem redukcji ClO_4^- z dwóch powodów. Po pierwsze, metylotrioksoren (MTO) będący produktem

reakcji MDO z jonami chloranowymi(VII), wymaga silnych czynników redukujących, takich jak fosfin organicznych lub kwasu fosforowego(I) do odtworzenia MDO (rysunek 3.14). Po drugie, to redukcja MTO jest etapem determinującym szybkość reakcji i ten etap przebiega stosunkowo wolno ($k = 3 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ przy $\text{pH} = 0$ i temperaturze 298 K). W rezultacie, redukcja jonów chloranowych(VII) katalizowana przez MDO jest więcej niż o rząd wolniejsza niż przez reakcję biegnącą w obecności $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$. Innym ograniczeniem tego układu katalitycznego jest potrzeba utrzymania niskiego pH, ponieważ przy wyższym pH jeden lub więcej ligandów akwa koordynuje do MDO i tworzy się polimer składający się z mostkujących ligandów okso i terminalnych ligandów hydrokso [65,113,136].



Rysunek 3.14. Schemat mechanizmu reakcji OAT z chloranu(VII) do kwasu fosforowego(I) katalizowanej przez MDO.

W 2011 roku oksokompleks renu(V) $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$ został wykorzystany w połączeniu z węglem aktywnym zawierającym 5% wagowych Pd do przygotowania katalizatora heterogenicznego. Przygotowany w ten sposób materiał został następnie wykorzystany w reakcji redukcji chloranów(VII) do chlorków wodorem.



Okazało się, że heterogeniczny $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$ katalizator jest o rząd wielkości bardziej efektywny od homogenicznego $[\text{ReOCl}(\text{hoz})_2]$ katalizatora, a także katalizuje 20 razy szybciej reakcję redukcji chloranów(VII) do chlorków od heterogenicznych katalizatorów opartych na renianie(VII) amonu [136,137]. Wyniki badań kinetycznych reakcji OAT na heterogenicznych katalizatorach renowych zostały zebrane w tabeli 3.13.

Tabela 3.13. Wyniki badań kinetycznych reakcji OAT na heterogenicznych katalizatorach renowych.

Katalizator	k_2K' (L/M s)	Środowisko reakcji	Lit.
[ReOCl(hoz) ₂]	0.45	90% CH ₃ CN	65
NH ₄ ReO ₄ + Pd/C	0.21	2.0 mM HCl	138
NH ₄ ReO ₄ + 2DMAP + Pd/C	1.6	1.0 mM HCl	139
[ReOCl(hoz) ₂] + Pd/C	4.4	1.0 mM HCl	137

DMAP = 4-dimetyloaminopirydyna

Reasumując, kompleksy renu(V) typu [ReOX(N–O)₂] mogą być efektywnymi katalizatorami reakcji przenoszenia tlenu, a takie cechy jak relatywnie prosta synteza prowadzona z dobrymi wydajnościami w łagodnych warunkach, a także odporność na hydrolizę i możliwość prowadzenia reakcji katalitycznych zarówno w rozpuszczalnikach organicznych jak i wodzie, czyni je niezwykle atrakcyjną alternatywą w stosunku do innych katalizatorów reakcji przenoszenia atomu tlenu OAT (związków Re(VII), Mo(IV) i W(IV)).

3.2. Kompleksy renu typu $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$

3.2.1. Metody otrzymywania

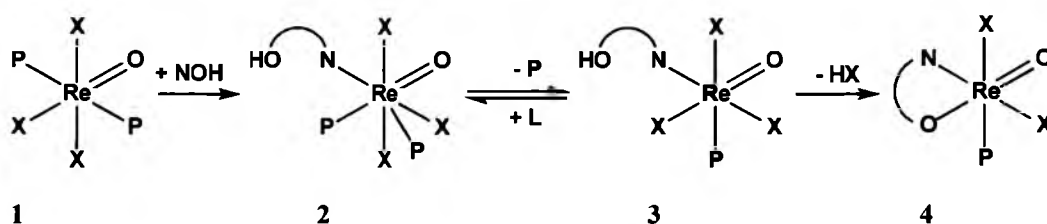
Oksokompleksy renu(V) $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ otrzymuje się w reakcjach substytucji. Do syntezy tych połączeń koordynacyjnych wykorzystuje się związki $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$).



Tabela 3.14 podaje krótką charakterystykę metod syntezy kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ z uwzględnieniem warunków i czasu reakcji oraz wydajności produktu. Reakcje syntezy tych połączeń koordynacyjnych przebiegają z reguły z wysokimi wydajnościami. Zwykle prowadzi się je w rozpuszczalnikach polarnych (metanolu, etanolu, acetonu lub acetonitrylu) lub w ich mieszaninach. Z reguły prowadzą do otrzymania tylko jednego produktu, a poprzez zmianę warunków syntezy można czasami otrzymać różne izomery kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$. Przykładowo, związki $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReOX}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$ reagują z 8-hydroksychinoliną lub jej solą litową dając izomer *trans*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{hqn})(\text{PPh}_3)_2]$ jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej, a czas reakcji jest bardzo krótki. Izomery *cis*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{hqn})(\text{PPh}_3)_2]$ otrzymuje się w tej samej reakcji, ale prowadzonej w podwyższonej temperaturze. Z kolei, N-metylosalicylidenoimina reagując z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ w benzenie lub tetrahydrofuranie daje izomer *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$ zarówno w temperaturze pokojowej jak i w podwyższonej temperaturze. Izomer *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$ został otrzymany w reakcji $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z solą litową liganda Me-salLi w benzenie w obecności trifenylofosfiny. Zdarza się też, że w efekcie reakcji $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z chelatowymi ligandami N,O-donorowymi powstaje mieszanina izomerów związków $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$. W formie mieszaniny izomerów zostały otrzymane kompleksy $[\text{ReOX}_2(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$. Szczegółowe badania nad kompleksami $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z zasadami Schiffa wykazały, że tworzeniu się izomerów *trans*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ sprzyja prowadzenie reakcji w obecności PPh_3 i stosowanie soli litowych zasad Schiffa.

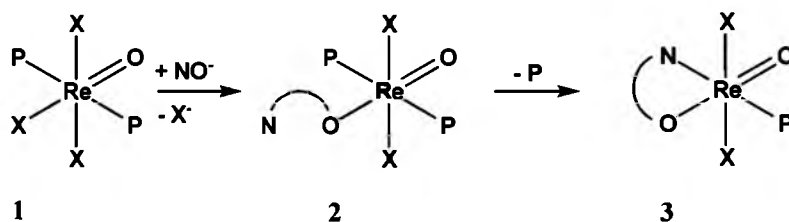
Postuluje się dwa mechanizmy powstawania kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ w reakcjach substytucji $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z chelatowymi ligandami N,O-donorowymi [140,141]. Pierwszy z nich, przedstawiony na rysunku 3.15, zakłada, że w pierwszym etapie następuje przyłączenie N,O-donorowego liganda do atomu centralnego kompleksu wyjściowego **1** i utworzenie siedmiokoordynacyjnego kompleksu **2**. Ligand N,O-donorowy

koordynuje do atomu centralnego kompleksu **2** monodentnie poprzez atom azotu. Następnie odłącza się cząsteczka PPh_3 i powstaje sześciokoordynacyjny kompleks **3** z monodentnie skoordynowanym ligandem N,O-donorowym. W ostatnim etapie, atom tlenu liganda N,O-donorowego podstawia jon halogenkowy w położeniu *trans* do terminalnego liganda okso, następuje eliminacja cząsteczki HX i powstaje *cis*- $\text{X}_2\text{X}[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.



Rysunek 3.15. Mechanizm tworzenia się izomeru *cis*- $\text{X}_2\text{X}[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

Drugi z postulowanych mechanizmów tworzenia się związków $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ w reakcjach substytucji $[\text{ReOX}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z ligandami N,O-donorowymi (rysunek 3.16) zakłada, że w pierwszym etapie następuje odszczepienie protonu liganda N,O-donorowego i utworzony anion zastępuje jon halogenkowy w położeniu *trans* do terminalnego liganda okso, który ze względu na wpływ *trans* liganda okso jest najbardziej reaktywny. W kompleksie przejściowym **2** N,O-donorowy ligand wiąże się z atomem centralnym monodentnie poprzez atom tlenu. Następnie atom azotu liganda N,O-donorowego podstawia cząsteczkę trifenylofosfiny i powstaje *trans*- $\text{X}_2\text{X}[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

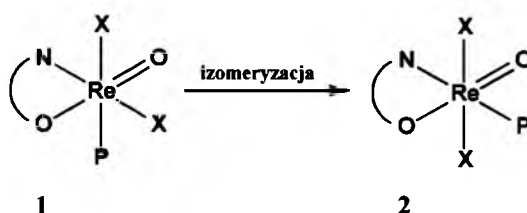


Rysunek 3.16. Mechanizm tworzenia się izomeru *trans*- $\text{X}_2\text{X}[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

Przebiegowi reakcji zgodnie z mechanizmem drugim sprzyja prowadzenie reakcji w rozpuszczalnikach polarnych oraz dodanie do układu reakcyjnego trifenylofosfiny i czynnika deprotonującego. Trifenylofosfina zapobiega tworzeniu się kompleksu przejściowego **3** z mechanizmu pierwszego, a co ważne, jej nadmiar nie blokuje koordynacji atomu azotu liganda N,O-donorowego do jonu centralnego ze względu na efekt chelatowy. Czynniki deprotonujące sprzyja tworzeniu formy anionowej liganda N,O-donorowego i jako

czynniki deprotonujące w syntezach kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ stosuje się najczęściej *n*-butylolit (*n*-BuLi), wodorek metalu alkalicznego lub heksaalkilodisilazan metalu alkalicznego. Niemniej jednak tworzenie izomeru *trans*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ wydaje się być znacznie mniej prawdopodobne niż *cis*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

Dla niektórych kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ zawierających zasady Schiffa stwierdzono również, że istnieje możliwość reakcji izomeryzacji *cis*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)] \rightarrow \textit{trans}-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ (rysunek 3.17).$



Rysunek 3.17. Izomeryzacja *cis*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)] \rightarrow \textit{trans}-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.$

Z reguły reakcje izomeryzacji zachodzą z bardzo niską wydajnością i wymagają długiego gotowania pod chłodnicą zwrotną. Przykładowo, w efekcie trzydziestogodzinnego gotowania roztworu *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$ w benzenie tylko 20% izomeru *cis* ulega przekształceniu w formę *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$. Najwyższą wydajność reakcji izomeryzacji *cis*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)] \rightarrow \textit{trans}-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ stwierdzono dotychczas dla *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$. W tym przypadku, już po 4 h gotowania pod chłodnicą zwrotną w etanolu 80% izomeru *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$ ulega przekształceniu w *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$.$

Tabela 3.14. Metody syntezy kompleksów typu $[\text{ReOX}_2(\text{N}-\text{O})(\text{EPh}_3)]$.

Reakcja		Warunki reakcji (stosunek stechiometryczny, rozpuszczalnik, temperatura, czas)		Produkt	%	Lit.
Kompleks wyjściowy	Ligand					
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	<i>N</i> -metylosalicylidenoimina	1:1	C_6H_6 T_w 1 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	70	140
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	<i>N</i> -metylosalicylidenoiminian trimetylosililu	1:1	THF T_w 20 min	$[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	80	140
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	<i>N</i> -fenylosalicylidenoimina	1:10	C_6H_6 T_w 40 min	$[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	82	140
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	<i>N</i> -fenylosalicylidenoiminian trimetylosililu	1:2	THF T_w 0,5 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	85	140
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	8-hydroksychinolina	1:1	C_6H_6 T_w 3 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{hqpn})(\text{PPh}_3)]$	92	140
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	8-hydroksychinolinian trimetylosililu	1:1	C_6H_6 T_w 2 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{hqpn})(\text{PPh}_3)]$	95	140
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	<i>N</i> -metylosalicylidenoimina	1:1	C_6H_6 T_p 40 h	$[\text{ReOCl}_3(\text{Me-salH})(\text{PPh}_3)]$	75	141
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$	<i>N</i> -metylosalicylidenoiminian litu; PPh_3	1:1-0,3	C_6H_6 T_w 3 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	65	141
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$	<i>N</i> -fenylosalicylidenoimina	1:1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ T_w 25 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	80	141
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$	8-hydroksychinolina	1:1	C_6H_6 T_w 4 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{hqpn})(\text{PPh}_3)]$	65	141
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{ReOCl}_2(\text{OEt})(\text{PPh}_3)_2]$	2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyna	1:1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ T_w 20 min	$[\text{ReOCl}_2(\text{pydimH})(\text{PPh}_3)]$	78	142
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	2,6-bis(hydroksymetylo)pirydyna	1:1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ T_w 1 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{pydimH})(\text{PPh}_3)]$	-	143
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	salicyloaldoksym	1:1	$\text{CH}_3\text{Cl}/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ T_w 40 min	$[\text{ReOCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NH})(\text{PPh}_3)]$	65	144
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	5-nitro-8-hydroksychinolina	1:1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ T_w 1 h	$[\text{ReOCl}_2(5\text{-NO}_2\text{-8-HOqn})(\text{PPh}_3)]$	78	145
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	(2-aminofenylo)metanol	1:1	C_6H_6 T_w 2 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{Hmap})(\text{PPh}_3)] \cdot 0,5(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	68	146
$[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$	2-aminofenol	1:1	C_6H_6 T_w 2 h	$[\text{ReOCl}_2(\text{Hap})(\text{PPh}_3)]$	78	146

[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2-amino)fenylo)etanol	1:1	C ₆ H ₆	T _w	2 h	[ReOCl ₂ (Heap)(PPh ₃)]	68	146
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina	1:1	C ₂ H ₅ OH	T _w	1 h	[ReOCl ₂ (hoz)(PPh ₃)]	65	147
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	pirazol	1:4	(CH ₃) ₂ CO	T _p	2 h	[ReOCl ₂ {η ² -N ₂ C ₃ H ₃ CMe ₂ O}(PPh ₃)]	50	148
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(hydroksymetylo)-1-metyloimidazol	1:1	C ₂ H ₅ OH	T _w	1,5 h	[ReOCl ₂ (mi)(PPh ₃)]	79	149
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-amino-3-hydroksypyrydyna	1:2	C ₂ H ₅ OH	T _w	0,5 h	[ReO(ahp) ₂ (PPh ₃)Cl]	69	150
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-metylo-8-hydroksychinolina	1:1	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	3,5 h	[ReOCl ₂ (2-Me-8-Oqn)(PPh ₃)]·C ₆ H ₅ CH ₃	78	151
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	5-chloro-8-hydroksychinolina	1:1	CH ₂ Cl ₂ / C ₆ H ₅ CH ₃	T _p	24 h	[ReOCl ₂ (5-Cl-8-Oqn)(PPh ₃)]	41	151
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	5,7-dichloro-8-hydroksychinolina	1:1	CH ₂ Cl ₂ / C ₆ H ₅ CH ₃	T _p	24 h	[ReOCl ₂ (5-Cl-7-Cl-8-Oqn)(PPh ₃)]	82	151
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	5-chloro-7-jodo-8-hydroksychinolina	1:1	CH ₂ Cl ₂ / C ₆ H ₅ CH ₃	T _p	24 h	[ReOCl ₂ (5-Cl-7-I-8-Oqn)(PPh ₃)]	83	151
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	5,7-dibromo-8-hydroksychinolina	1:1	CH ₂ Cl ₂ / C ₆ H ₅ CH ₃	T _p	24 h	[ReOCl ₂ (5-Br-7-Br-8-Oqn)(PPh ₃)]	72	151
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	kwas pirydyno-2-karboksyowy	1:2	CH ₃ OH	T _w	1 h	[ReOCl ₂ (pic)(PPh ₃)]	87	152
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	kwas pirydyno-2,6-dwukarboksyowy	1:2	CH ₃ OH	T _w	6 h	[ReOCl ₂ (dipic)(PPh ₃)]	53	152
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-amino)fenol	1:2	CH ₃ CN	T _w	1,5 h	[ReOCl ₂ (Hap)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	73	153
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2-pirydylo)etanol	1:1	C ₆ H ₆	T _w	1,5 h	[ReOCl ₂ (hep)(PPh ₃)]	73	154
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:1	C ₆ H ₆	T _w	1,5 h	[ReOCl ₂ (hqn)(PPh ₃)]	62	154
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(1-iminoetylo)fenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	1,5 h	[ReOCl ₂ (msa)(PPh ₃)]	72	155
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	12 h	[ReOCl ₂ (hqn)(PPh ₃)]	85	156
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzookszazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hpbo)(PPh ₃)]	85	157

[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	kwas chinolino-2-karboksylowy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (quin-2-c)(PPh ₃)]	85	158
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	4-anilino-3-penten-2-on; Et ₃ N	1:1:15	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOCl ₂ (APO)(PPh ₃)]·THF	69	159
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	4-[2,6-dimetyloanilino]-3-penten-2-on; Et ₃ N	1:1:15	C ₆ H ₅ CH ₃	T _w	2 h	[ReOCl ₂ (DPO)(PPh ₃)]·2THF	70	159
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	kwas 8-hydroksychinolino-2-karboksylowy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hqin-2-COOH)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	80	160
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (C ₈ H ₇ N ₂ O)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	85	161
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	kwas 8-hydroksychinolino-7-karboksylowy	1:1	CH ₃ CN	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hqin-7-COOH)(PPh ₃)]·OPPh ₃	75	162
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	kwas 8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy	1:1	CH ₃ CN	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hmquin-7-COOH)(PPh ₃)]	70	162
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-benzoilopiridyna	1:1	C ₂ H ₅ OH 12M HCl	T _w	5 h	[ReOCl ₂ (bopyH)(PPh ₃)]	75	163
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzotiazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hpbtt)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	68	164
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzotiazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hpbtt)(PPh ₃)]	8	164
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	(4,5-dihydroksazol-2-ylo)metanol	1:2	(CH ₃) ₂ CO	T _w	24 h	[ReOCl ₂ (C ₄ H ₇ NO ₂)(PPh ₃)]	71	165
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	(4,4-dimetylo-4,5-dihydroksazol-2-ylo)metanol	1:2	THF	T _w	9 h	[ReOCl ₂ (C ₆ H ₁₁ NO ₂)(PPh ₃)]	-	165
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	1-(4,4-dimetylo-4,5-dihydroksazol-2-ylo)etanol	1:2	THF	T _w	48 h	[ReOCl ₂ (C ₇ H ₁₃ NO ₂)(PPh ₃)]	71	165
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(4,4-dimetylo-4,5-dihydroksazol-2-ylo)propan-2-ol	1:2	THF	T _w	48 h	[ReOCl ₂ (C ₈ H ₁₅ NO ₂)(PPh ₃)]	43	165
[ReOCl ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentylofenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	4 h	[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	85	166
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂] lub [ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	N-metylosalicylidenimina	1:1	THF	T _w	45 min	[ReOBr ₂ (Me-sal)(PPh ₃)]	72	140
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂] lub [ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	N-fenylsalicylidenimina	1:2	C ₆ H ₆	T _w	40 min	[ReOBr ₂ (Ph-sal)(PPh ₃)]	80	140

[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂] lub [ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:1	C ₆ H ₆	T _w	3 h	[ReOBr ₂ (hq _n)(PPh ₃)]	85	140
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂] lub [ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	N-metylosalicylidenoiminian litu	1:1	C ₆ H ₆	T _w	12 h	[ReOBr ₂ (Me-sal)(PPh ₃)]	80	141
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂] lub [ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	N-metylosalicylidenoimina	1:1	C ₆ H ₆	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (Me-sal)(PPh ₃)]	80	141
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂] lub [ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	N-fenylosalicylidenoimina	1:1	C ₂ H ₅ OH	T _w	3 h	[ReOBr ₂ (Ph-sal)(PPh ₃)]	70	141
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂] lub [ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:1	C ₆ H ₆		3 h	[ReOBr ₂ (hq _n)(PPh ₃)]	55	141
[ReOBr ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	pirazol	1:4	(CH ₃) ₂ CO	T _p	2h	[ReOBr ₂ {η ² -N ₂ C ₃ H ₃ CM ₂ O}(PPh ₃)]	45	148
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	12 h	[ReOBr ₂ (hq _n)(PPh ₃)]	90	156
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzooksazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	5 h	[ReOBr ₂ (h _p bo)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	90	157
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	kw _{as} chinolino-2-karboksylowy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (quin-2-c)(PPh ₃)]	80	158
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	kw _{as} 8-hydroksychinolino-2-karboksylowy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (hq _n -2-COOH)(PPh ₃)]	85	160
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (C ₃ H ₇ N ₂ O)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	80	161
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	kw _{as} 8-hydroksychinolino-7-karboksylowy	1:1	CH ₃ CN;	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (hq _n -7-COOH)(PPh ₃)]	80	162
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	kw _{as} 8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksylowy	1:1	CH ₃ CN	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (hm _q uin-7-COOH)(PPh ₃)]	65	162
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-benzotilopirydyna	1:1	C ₂ H ₅ OH 48% HBr	T _w	5 h	[ReOBr ₂ (b _o pyH)(PPh ₃)]	80	163
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzotiazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (h _p bt)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	70	164
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzotiazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (h _p bt)(PPh ₃)]	10	164
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	64	167

[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	4-metylo-2-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:1	CH ₃ CN/ (CH ₃) ₂ CO	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	57	167
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	4-metylo-2-(1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	65	167
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)naftalen-1-ol	1:1	THF	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	72	167
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(1H-pirazol-3-ylo)naftalen-1-ol	1:1	THF	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (C ₁₃ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	63	167
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	1-(1-metylo-1H-pirazol-3-ylo)naftalen-2-ol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	68	167
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	1-(1H-pirazol-3-ylo)naftalen-2-ol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _w	6 h	[ReOBr ₂ (C ₁₃ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	59	167
[ReOBr ₃ (PPh ₃) ₂]	2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentyfenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	4 h	[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	80	166
[ReOCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	12 h	[ReOCl ₂ (hq _n)(AsPh ₃)]	85	156
[ReOCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzooksazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	5 h	[ReOCl ₂ (hpbo)(AsPh ₃)·CH ₃ CN	86	157
[ReOCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	kwas chinolino-2-karboksylowy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (quin-2-c)(AsPh ₃)]	80	158
[ReOCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	kwas 8-hydroksychinolino-2-karboksylowy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hq _n -2-COOH)(AsPh ₃)·CH ₃ CN	80	160
[ReOCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(AsPh ₃)·CH ₃ CN	85	161
[ReOCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzotiazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOCl ₂ (hpb _t)(AsPh ₃)·CH ₃ CN	85	164
[ReOCl ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentyfenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	4 h	[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	75	166
[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	8-hydroksychinolina	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	12 h	[ReOBr ₂ (hq _n)(AsPh ₃)]	90	156
[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzooksazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	5 h	[ReOBr ₂ (hpbo)(AsPh ₃)]	88	157
[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	kwas chinolino-2-karboksylowy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (quin-2-c)(AsPh ₃)]	85	158

[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	kwasy 8-hydroksyochinolino-2-karboksyloxy	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (hquin-2-COOH)(AsPh ₃)]	85	160
[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	kwasy 8-hydroksy-2-metylochinolino-7-karboksyloxy	1:1	CH ₃ CN	T _w	2 h	[ReOBr ₂ (hmqin-7-COOH)(AsPh ₃)]	65	168
[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(1H-pirazol-3-ylo)fenol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (C ₃ H ₇ N ₂ O)(AsPh ₃)·CH ₃ CN _N]	90	161
[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(2'-hydroksyfenylo)-2-benzotiazol	1:1	(CH ₃) ₂ CO	T _p	3 h	[ReOBr ₂ (hpbtt)(AsPh ₃)·CH ₃ CN]	80	164
[ReOBr ₃ (AsPh ₃) ₂]	2-(2H-benzotriazol-2-ylo)-4,6-di-tert-pentylofenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	4 h	[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	75	166
[ReOI ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	2-(1-iminoetylo)fenol	1:1	CH ₃ CN	T _w	1,5 h	[ReOI ₂ (msa)(PPh ₃)·0.5C ₆ H ₅ CH ₃]	68	155
[ReOI ₂ (OEt)(PPh ₃) ₂]	2-(2-aminofenylo)etanol	1:2	C ₆ H ₆	T _w	0,5 h	[ReOI ₂ (Heap)(PPh ₃)·0.5C ₆ H ₆]	71	169

T_p = temperatura pokojowa; T_w = temperatura wrzenia

3.2.2. Charakterystyka strukturalna

Teoretycznie związki kompleksowe renu(V) $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ mogą występować w postaci siedmiu izomerów konstytucyjnych przedstawionych w tabeli 3.15.

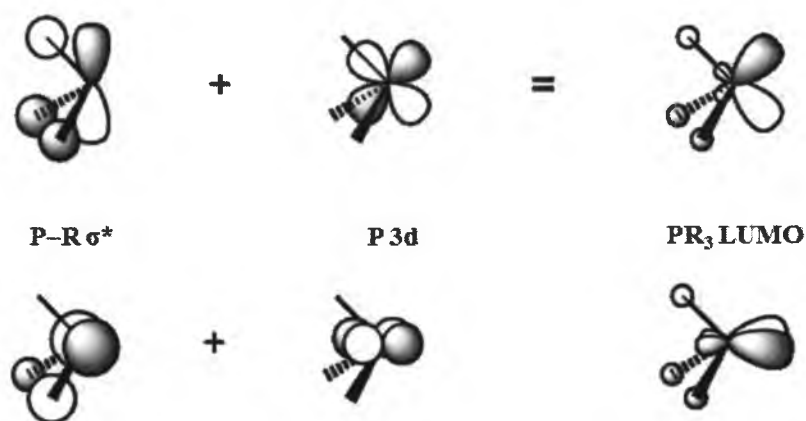
Tabela 3.15. Możliwe izomery związku $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$)

A	B	C	D
E	F	G	

Podobnie jak dla związków $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ również i w tym przypadku preferowane są izomery, w których położenie *trans* względem terminalnego liganda okso zajmowane jest przez atom tlenu bidentnego liganda N,O-donorowego (izomery A i B). Co więcej, tylko izomery A i B kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ zostały potwierdzone eksperymentalnie. Płaszczyzny ekwatorialne izomerów A i B definiowane są przez dwa jony halogenkowe, atom azotu liganda chelatowego oraz donorowy atom cząsteczki EPh_3 . Izomery te różnią się rozmieszczeniem jonów halogenkowych. W przypadku izomeru A jony X^- są ułożone względem siebie *trans*, podczas gdy w izomerze B leżą *cis* względem siebie. Obecność liniowego ugrupowania $[\text{O}=\text{Re}-\text{O}]^{2+}$ w tych połączeniach gwarantuje minimalne oddziaływanie wynikające z efektu *trans* terminalnego liganda okso, co szczegółowo było omawiane w rozdziale 3.1.2. Dodatkową stabilizację zapewnia tym izomerom obecność cząsteczki EPh_3 w położeniu *cis* do ugrupowania $\text{Re}=\text{O}$. Dzięki temu istnieje możliwość przeniesienia gęstości elektronowej z niewiążącego orbitalu $5d_{xy}$ atomu centralnego na nieobsadzone antywiążące orbitale cząsteczki EPh_3 .

Natura wiązania $\text{M}-\text{PR}_3$ w kompleksach metali z fosfinami trzeciorzędowymi była przedmiotem wielu kontrowersji. Tworzenie wiązania redonorowego π w kompleksach fosfonowych najpierw wyjaśniano jako przeniesienie gęstości elektronowej z zajętych orbitali d metalu o symetrii π na niezajęte orbitale $3d_\pi$ atomu fosforu cząsteczki PR_3 . W ostatnich latach, wspomagając się głównie wynikami obliczeń kwantowo-mechanicznych,

stwierdzono, że za właściwości π -akceptorowe cząsteczki PR_3 odpowiada raczej orbital, który jest liniową kombinacją orbitali $\sigma^*(\text{P-R})$ oraz $3d_x$ fosforu (rysunek 3.18) [170,171].



Rysunek 3.18. Hybryda orbitali $\sigma^*(\text{P-R})$ i $3d_x$ fosforu.

Najbardziej istotne parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ zostały zawarte w tabelach 3.16 i 3.17. Jako X_A i X_B oznaczono ligandy halogenkowe zajmujące odpowiednio położenia *trans* względem cząsteczki trifenylofosfiny i względem atomu donorowego liganda chelatowego. Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej zbadano 56 związków $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$, z czego 6 to izomery A, a 50 to izomery B. Obecność ligandów halogenkowych w położeniu *trans* względem siebie została potwierdzona w następujących kompleksach $[\text{ReOX}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}_2(\text{hq}) (\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOCl}_2(\text{APO})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOCl}_2(\text{DPO})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}_2(\text{hpbt})(\text{PPh}_3)]$, przy czym ten ostatni został wyizolowany jako produkt uboczny.

Wszystkie dotychczas strukturalnie scharakteryzowane kompleksy $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ wykazują geometrię zaburzonego oktaedru. Odchylenia od idealnej struktury oktaedrycznej wynikają w głównej mierze z obecności w strukturze tych kompleksów liganda okso związanego z centralnym atomem metalu za pomocą wiązania wielokrotnego oraz obecności liganda chelatowego i są uwarunkowane kątem chwytu tych ligandów.

Podobnie jak i wcześniej omawiane $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, również i kompleksy $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ charakteryzują się prawie liniowym ugrupowaniem $[\text{O}=\text{Re}-\text{O}]^{2+}$. Większe odchylenia od liniowości ugrupowania $[\text{O}=\text{Re}-\text{O}]^{2+}$ obserwuje się dla izomerów *cis*-X,X- $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$. Kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{O}$ w tej grupie związków mieszczą się w przedziale $158.60(15)$ – $173.07(8)^\circ$, podczas gdy dla izomerów *trans* przyjmują wartości z przedziału $170.26(8)$ – $176.3(2)^\circ$.

Ciekawe relacje dostrzega się analizując wartości kątów $O=Re-N_{cis}$, $O=Re-X_{cis}$, $O=Re-E_{cis}$. Kąty $O=Re-X_{cis}$ są wyraźnie większe od kątów $O=Re-N_{cis}$ i $O=Re-E_{cis}$. Zmiany te nie są przypadkowe i wynikają z obecności wiązania wielokrotnego pomiędzy centralnym jonem metalu a terminalnym ligandem okso i odpychania z ligandami w położeniu *cis* do ugrupowania $Re=O$ (L_{cis}). Odpychanie to jest tym silniejsze im mniej kowalencyjne ($L:\rightarrow M$) jest wiązanie $Re-L_{cis}$ [88].

Długości wiązań $Re-O_t$ w $[ReOX_2(N-O)(EPh_3)]$ mieszczą się w zakresie 1.635(11)–1.750(2) Å, który jest typowy dla monooksokompleksów renu(V) i wskazują na obecność wiązania potrójnego $Re\equiv O$ [172]. Podobnie jak i dla dwupodstawionych $[ReOX(N-O)_2]$, również i w przypadku jednopodstawionych $[ReOX_2(N-O)(EPh_3)]$ nie obserwuje się wydłużenia wiązania $Re-O_A$ w położeniu *trans* do terminalnego liganda okso. Długości tych wiązań mieszczą się w przedziale 1.840(2)–2.067(3) Å i są porównywalne lub nieznacznie krótsze od wiązania pojedynczego $Re-O$. Długość idealnego wiązania pojedynczego wyznaczona w oparciu o wartości promienia kowalencyjnego dla tlenu (Pauling) i promienia kowalencyjnego dla oktaedrycznego $Re(V)$ (Cotton, Lippard) wynosi ok. 2.04 Å [173].

We wszystkich związkach $[ReOCl_2(N-O)(EPh_3)]$ wiązanie $Re-N_A$ jest znacznie dłuższe od wiązania $Re-O_A$ (średnio o ok. 0.2 Å). Efekt ten został szczegółowo wyjaśniony w rozdziale 3.1.2. Nie obserwuje się natomiast wyraźnych różnic w długościach wiązań $Re-N_A$ i $Re-O_A$ pomiędzy izomerami A i B.

W przypadku połączeń *cis*- $X,X-[ReOX_2(N-O)(EPh_3)]$ (izomery B) obserwuje się strukturalny efekt *trans* cząsteczki EPh_3 . Wiązanie $Re-X_A$ *trans* w stosunku do atomu E liganda EPh_3 jest dłuższe (średnio o ok. 0.05 Å) od wiązania *trans* $Re-X_B$ w stosunku do atomu azotu liganda chelatowego. Długości wiązań $Re-Cl_A$ i $Re-Cl_B$ mieszczą się odpowiednio w przedziałach 2.3601(8)–2.447(4) i 2.3227(9)–2.3997(12) Å, zaś długości wiązań $Re-Br_A$ i $Re-Br_B$ mieszczą się odpowiednio w przedziałach 2.4648(6)–2.5859(19) i 2.437(2)–2.5246(3) Å.

Tabela 3.16. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOX₂(N–O)(EPh₃)].

Oksokompleks renu(V)	O=Re–O	O=Re–N	O=Re–X _A	O=Re–X _B	O=Re–E	O _A –Re–N	Lit.
Izomer A							
<i>trans</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (Ph-sal)(PPh ₃)]	176.3(2)	93.4(2)	96.2(2)	94.5(2)	91.4(2)	83.1(2)	174
<i>trans</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (Ph-sal)(PPh ₃)]	175.8(3)	100.1(3)	94.9(2)	94.1(2)	91.2(3)	83.8(2)	175
<i>trans</i> -I ₂ l-[ReOI ₂ (ame)(PPh ₃)]·0.5C ₆ H ₆	171.4(2)	92.0(2)	95.5(2)	88.3(2)	95.3(2)	83.5(2)	169
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (APO)(PPh ₃)]·THF	170.26(8)	106.23(8)	94.30(7)	95.30(7)	88.66(6)	83.50(8)	159
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (DPO)(PPh ₃)]·2THF	170.6(1)	102.2(1)	89.2(1)	96.8(1)	92.1(1)	82.8(1)	159
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpb)(PPh ₃)]	174.34(8)	99.51(9)	96.89(7)	90.13(7)	92.06(6)	81.40(8)	164
<i>trans</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpb)(PPh ₃)]	174.16(13)	99.02(15)	97.30(11)	89.72(11)	91.96(11)	81.86(14)	164
Izomer B							
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pydimH)(PPh ₃)]	167.0(1)	92.0(1)	96.3(8)	94.0(8)	89.6(8)	77.0(1)	142
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pydimH)(PPh ₃)]	163.7(6)	93.8(7)	97.1(4)	101.8(6)	83.4(4)	75.0(6)	143
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pydimH)(PPh ₃)]	164.3(7)	93.9(6)	97.5(5)	100.6(5)	85.1(4)	74.4(7)	143
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (OC ₆ H ₄ CH=NH)(PPh ₃)]	167.60(16)	87.92(17)	96.75(12)	99.85(12)	88.29(12)	81.86(15)	144
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (8-HO-5-NO ₂ -C ₉ H ₅ N)(PPh ₃)]	161.06(10)	87.29(11)	99.08(8)	106.36(8)	89.22(8)	75.71(9)	145
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (Hmap)(PPh ₃)]·0.5(CH ₃) ₂ CO	166.2(3)	86.2(3)	92.0(3)	91.4(3)	90.1(3)	80.0(3)	146
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (η ² -N ₂ C ₃ H ₃ CM ₂ O)(PPh ₃)]	160.2(3)	86.5(3)	96.1(2)	102.5(2)	91.5(2)	74.4(2)	148
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (η ² -N ₂ C ₃ H ₃ CM ₂ O)(PPh ₃)]	160.3(5)	85.2(5)	94.9(4)	101.7(4)	92.1(4)	75.5(5)	148
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (mi)(PPh ₃)]	160.62(17)	87.15(18)	98.02(13)	101.80(14)	91.11(13)	75.48(16)	149
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (2-Me-8-Oqn)(PPh ₃)]·C ₆ H ₅ CH ₃	162.3(2)	93.0(1)	103.4(1)	101.1(1)	84.9(1)	76.6(1)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Cl-7-Cl-8-Oqn)(PPh ₃)]	160.3(3)	87.4(3)	99.9(2)	104.5(2)	91.3(2)	75.1(2)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Cl-7-1-8-Oqn)(PPh ₃)]	159.8(4)	85.8(4)	99.2(3)	105.6(3)	91.4(3)	75.8(3)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Br-7-Br-8-Oqn)(PPh ₃)]	160.3(7)	86.7(7)	99.5(5)	105.0(6)	91.1(5)	75.3(5)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pic)(PPh ₃)]	158.60(15)	87.42(17)	—	102.36(12)	—	74.65(15)	152
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (dipic)(PPh ₃)]	163.41(10)	89.93(10)	—	101.35(8)	—	75.16(10)	152
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (Hap)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	162.4(1)	87.0(1)	99.2(1)	104.7(1)	—	76.9(1)	153
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hep)(PPh ₃)]	167.8(1)	86.0(1)	94.65(9)	99.24(7)	87.37(9)	83.38(9)	154
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hqn)(PPh ₃)]	160.9(2)	87.0(2)	99.5(2)	103.6(2)	92.8(1)	75.9(2)	154
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (msa)(PPh ₃)]	167.02(9)	90.3(1)	97.83(7)	100.23(8)	86.69(7)	80.64(9)	155
<i>cis</i> -I ₂ l-[ReOI ₂ (msa)(PPh ₃)]	167.7(3)	89.7(3)	97.5(2)	99.1(3)	88.3(2)	81.0(3)	155
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hqn)(PPh ₃)]	160.61(12)	86.37(13)	99.34(10)	103.12(10)	93.58(10)	75.92(11)	156

<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hqnp)(AsPh ₃)]	160.94(13)	87.47(14)	100.06(11)	103.73(11)	92.08(11)	75.95(12)	156
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbo)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	166.89(14)	89.84(14)	98.19(11)	98.79(11)	86.17(11)	81.26(12)	157
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hpbo)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	165.91(7)	90.34(7)	98.72(6)	99.49(6)	85.00(6)	81.00(7)	157
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (quin-2-c)(PPh ₃)]	161.91(9)	93.07(9)	105.20(7)	100.78(7)	87.42(7)	75.22(8)	158
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (quin-2-c)(AsPh ₃)]	164.05(12)	96.90(11)	103.54(10)	100.52(9)	86.78(10)	75.24(10)	158
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hqquin-2-COOH)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	161.32(9)	89.19(9)	101.69(7)	104.59(7)	87.15(7)	75.74(8)	160
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hqquin-2-COOH)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	161.21(9)	89.18(9)	101.64(7)	104.26(8)	86.84(7)	76.02(9)	160
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	164.86(8)	86.86(8)	96.46(7)	100.65(6)	89.02(6)	79.45(7)	161
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	164.62(8)	86.93(8)	97.46(6)	100.43(6)	87.97(6)	79.87(7)	161
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	165.1(2)	86.8(2)	96.93(16)	99.67(16)	88.74(16)	80.07(19)	161
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hqquin-7-COOH)(PPh ₃)]·OPPh ₃	161.91(9)	89.34(9)	98.96(7)	104.03(8)	89.37(7)	75.00(8)	162
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hqquin-7-COOH)(PPh ₃)]	160.60(7)	87.02(8)	99.16(6)	103.88(6)	90.68(6)	75.39(7)	162
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hmquin-7-COOH)(PPh ₃)]	163.62(10)	92.07(10)	100.26(9)	104.24(8)	81.05(8)	75.58(9)	162
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (bopyH)(PPh ₃)]	162.4(2)	89.5(2)	96.64(19)	105.76(19)	86.83(18)	75.0(2)	163
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (bopyH)(PPh ₃)]	162.75(11)	89.95(12)	96.04(10)	105.15(9)	86.84(10)	74.75(11)	163
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	167.0(4)	92.5(5)	101.0(4)	97.6(4)	82.3(4)	81.7(4)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbt)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	167.6(4)	90.6(4)	99.1(3)	98.8(3)	84.1(3)	82.1(4)	164
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	166.34(13)	91.37(13)	100.33(11)	98.65(10)	82.85(11)	82.18(11)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbt)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	166.1(3)	90.6(3)	100.8(2)	98.8(3)	83.2(2)	81.9(3)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	166.41(9)	90.58(9)	98.63(7)	99.38(7)	84.50(7)	80.19(8)	167
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	173.07(8)	97.21(8)	94.94(6)	99.59(6)	81.93(6)	79.12(7)	167
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	165.91(6)	90.03(6)	98.94(5)	99.90(5)	82.37(5)	79.76(6)	167
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₃ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	165.52(8)	87.66(8)	95.03(6)	102.99(6)	85.94(6)	78.78(7)	167
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (C ₄ H ₇ NO ₂)(PPh ₃)]	161.37(7)	88.35(7)	98.96(6)	101.25(6)	93.76(6)	74.67(7)	165
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (C ₆ H ₁₁ NO ₂)(PPh ₃)]	163.34(14)	90.20(14)	97.21(11)	103.95(11)	87.80(11)	74.90(13)	165
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (C ₈ H ₁₅ NO ₂)(PPh ₃)]	163.5(1)	88.9(1)	96.30(8)	102.96(8)	88.99(8)	75.25(9)	165
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hmquin-7-COOH)(AsPh ₃)]	163.53(11)	92.72(11)	100.05(8)	102.79(8)	81.13(8)	75.74(10)	168
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	163.76(10)	87.69(11)	97.20(9)	102.96(9)	83.90(9)	78.77(9)	166
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	164.79(16)	88.25(17)	98.02(13)	101.99(13)	84.69(14)	79.17(15)	166
<i>cis</i> -Cl ₁ Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	163.12(14)	87.74(15)	98.28(13)	102.02(12)	82.99(12)	79.15(13)	166
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	163.75(9)	88.14(10)	99.31(8)	101.41(8)	83.73(8)	79.28(9)	166

Tabela 3.17. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOX₂(N-O)(EPH₃)].

Oksokompleks renu(V)	Re=O	Re-O _A	Re-N _A	Re-X _A	Re-X _B	Re-E	Lit.
Izomer A							
<i>trans</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (Ph-sal)(PPh ₃)]	1.683(5)	1.937(5)	2.173(6)	2.562(1)	2.550(1)	2.465(2)	174
<i>trans</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (Ph-sal)(PPh ₃)]	1.680 (4)	1.972(4)	2.141(9)	2.545(1)	2.547(1)	2.482(3)	175
<i>trans</i> -I ₂ I-[ReOI ₂ (ame)(PPh ₃)]·0.5C ₆ H ₆	1.717(5)	1.860(5)	2.256(6)	2.7264(6)	2.8397(6)	2.449(2)	169
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (APO)(PPh ₃)]·THF	1.682(2)	2.002(2)	2.105(2)	2.395(1)	2.385(1)	2.475(1)	159
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (DPO)(PPh ₃)]·2THF	1.668(5)	2.010(3)	2.124(3)	2.414(1)	2.376(1)	2.474(1)	159
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbtt)(PPh ₃)]	1.6897(18)	1.9375(16)	2.165(2)	2.3860(6)	2.4005(6)	2.4634(6)	164
<i>trans</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbtt)(PPh ₃)]	1.690(3)	1.933(3)	2.158(4)	2.5371(5)	2.5479(5)	2.4701(11)	164
Izomer B							
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pydimH)(PPh ₃)]	1.750(2)	1.840(2)	2.170(3)	2.420(1)	2.350(1)	2.462(8)	142
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pydimH)(PPh ₃)]	1.680(13)	1.923(13)	2.205(18)	2.418(5)	2.355(7)	2.468(4)	143
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (Hmap)(PPh ₃)]·0.5(CH ₃) ₂ CO	1.639(13)	1.862(14)	2.206(18)	2.428(5)	2.345(7)	2.461(4)	143
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (OC ₆ H ₄ CH=NH)(PPh ₃)]	1.702(3)	1.955(4)	2.097(4)	2.4261(13)	2.3997(12)	2.4798(13)	144
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (8-HO-5-NO ₂ -C ₉ H ₅ N)(PPh ₃)]	1.683(2)	2.015(2)	2.141(3)	2.3959(8)	2.3318(9)	2.4800(9)	145
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (Hmap)(PPh ₃)]·0.5(CH ₃) ₂ CO	1.671(8)	1.861(8)	2.158(9)	2.447(4)	2.328(3)	2.414(4)	146
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (<i>η</i> ² -N ₂ C ₃ H ₃ CM ₂ O)(PPh ₃)]	1.670(5)	1.939(5)	2.138(7)	2.433(2)	2.332(2)	2.461(2)	148
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (<i>η</i> ² -N ₂ C ₃ H ₃ CM ₂ O)(PPh ₃)]	1.635(11)	1.949(10)	2.178(13)	2.5859(19)	2.4731(16)	2.473(4)	148
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (mi)(PPh ₃)]	1.692(4)	1.935(4)	2.122(5)	2.4306(14)	2.3586(14)	2.4546(14)	149
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (2-Me-8-Oqn)(PPh ₃)]·C ₆ H ₅ CH ₃	1.678(3)	1.969(3)	2.175(4)	2.380(1)	2.341(1)	2.486(1)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Cl-7-Cl-8-Oqn)(PPh ₃)]	1.674(5)	2.036(5)	2.149(7)	2.371(2)	2.327(2)	2.470(2)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Cl-7-Cl-8-Oqn)(PPh ₃)]	1.677(7)	2.010(7)	2.163(9)	2.372(3)	2.328(3)	2.474(3)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Br-7-Br-8-Oqn)(PPh ₃)]	1.69(1)	2.02(1)	2.16(2)	2.381(5)	2.333(5)	2.465(5)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pic)(PPh ₃)]	1.663(3)	2.067(3)	2.138(4)	2.3650(14)	2.3294(10)	2.4551(11)	152
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (dipic)(PPh ₃)]	1.672(2)	2.037(2)	2.186(3)	2.3645(9)	2.3227(9)	2.4685(9)	152
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (Hap)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.683(3)	1.973(3)	2.190(4)	2.424(1)	2.344(1)	2.449(1)	153
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hep)(PPh ₃)]	1.694(2)	1.868(2)	2.200(2)	2.4223(9)	2.3812(8)	2.4737(9)	154
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hqn)(PPh ₃)]	1.683(4)	1.997(4)	2.148(4)	2.410(1)	2.338(2)	2.454(2)	154
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (msa)(PPh ₃)]	1.688(2)	1.942(2)	2.089(3)	2.410(1)	2.373(1)	2.465(1)	155
<i>cis</i> -I ₂ I-[ReOI ₂ (msa)(PPh ₃)]	1.696(5)	1.925(5)	2.11(1)	2.767(1)	2.674(1)	2.492(2)	155
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hqn)(PPh ₃)]	1.675(2)	1.992(2)	2.158(3)	2.5545(5)	2.4791(5)	2.4542(10)	156

<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hqn)](AsPh ₃)	1.681(3)	1.995(2)	2.147(3)	2.3889(12)	2.3321(11)	2.5443(5)	156
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbo)](PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.691(3)	1.957(3)	2.169(3)	2.5692(6)	2.5073(5)	2.4995(10)	157
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbo)](AsPh ₃)]·CH ₃ CN	1.6773(17)	1.9488(16)	2.1427(17)	2.3902(7)	2.3571(6)	2.5716(3)	157
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (quin-2-c)](PPh ₃)]	1.6679(19)	2.048(2)	2.168(3)	2.3601(8)	2.3368(9)	2.4839(8)	158
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (quin-2-c)](AsPh ₃)]	1.675(2)	2.061(2)	2.185(3)	2.4992(5)	2.4872(4)	2.5807(4)	158
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hquin-2-COOH)](PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.6767(18)	1.9812(18)	2.181(2)	2.3831(8)	2.3372(9)	2.4815(7)	160
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hquin-2-COOH)](AsPh ₃)]·CH ₃ CN	1.6771(19)	1.9798(19)	2.177(2)	2.3659(8)	2.3389(9)	2.5707(3)	160
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)](PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.6862(18)	1.9233(17)	2.1442(19)	2.4215(7)	2.3586(6)	2.4670(7)	161
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)](AsPh ₃)]·CH ₃ CN	1.6827(17)	1.9276(16)	2.134(2)	2.4049(7)	2.3580(6)	2.5563(3)	161
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)](AsPh ₃)]·CH ₃ CN	1.686(5)	1.924(4)	2.180(6)	2.5424(8)	2.4751(9)	2.5580(7)	161
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hquin-7-COOH)](PPh ₃)]·OPPh ₃	1.7197(19)	2.0106(16)	2.139(2)	2.3816(7)	2.3325(8)	2.4891(7)	162
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hquin-7-COOH)](PPh ₃)]	1.6742(17)	2.0044(17)	2.139(2)	2.5444(3)	2.4950(3)	2.4702(7)	162
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hmquin-7-COOH)](PPh ₃)]	1.673(2)	1.986(2)	2.183(3)	2.3922(10)	2.3393(9)	2.4773(9)	162
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (bopyH)](PPh ₃)]	1.697(5)	1.921(4)	2.146(6)	2.4198(19)	2.355(2)	2.4760(18)	163
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (bopyH)](PPh ₃)]	1.684(3)	1.921(2)	2.155(3)	2.5585(5)	2.4918(5)	2.4780(11)	163
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)](PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.688(9)	1.957(9)	2.157(11)	2.403(4)	2.347(4)	2.475(4)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbt)](PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.698(9)	1.932(8)	2.176(10)	2.472(3)	2.437(2)	2.491(3)	164
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)](AsPh ₃)]·CH ₃ CN	1.686(3)	1.945(3)	2.172(3)	2.3989(11)	2.3728(9)	2.5877(5)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbt)](AsPh ₃)]·CH ₃ CN	1.681(7)	1.939(6)	2.173(8)	2.5073(12)	2.4711(13)	2.5797(10)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₂ O)](PPh ₃)]	1.6912(19)	1.9277(18)	2.161(2)	2.5642(3)	2.5009(2)	2.4817(6)	167
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)](PPh ₃)]	1.6900(18)	1.9240(17)	2.160(2)	2.5668(3)	2.5246(3)	2.4737(6)	167
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)](PPh ₃)]	1.6957(13)	1.9354(12)	2.1630(15)	2.4796(4)	2.4990(2)	2.4796(4)	167
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₁₃ H ₉ N ₂ O)](PPh ₃)]	1.6955(17)	1.9221(16)	2.1486(19)	2.4648(6)	2.4958(3)	2.5826(3)	167
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₄ H ₇ NO ₂)](PPh ₃)]	1.6878(16)	1.9751(15)	2.1216(18)	2.4230(5)	2.3438(5)	2.4449(5)	165
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₈ H ₁₁ NO ₂)](PPh ₃)]	1.690(3)	1.963(3)	2.141(3)	2.4202(10)	2.3486(10)	2.4599(10)	165
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₈ H ₁₅ NO ₂)](PPh ₃)]	1.694(2)	1.953(2)	2.147(2)	2.4255(7)	2.3497(7)	2.4703(7)	165
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hmquin-7-COOH)](AsPh ₃)]	1.671(2)	1.991(2)	2.180(3)	2.5218(4)	2.4805(4)	2.5662(4)	168
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)](PPh ₃)]	1.691(2)	1.950(2)	2.131(3)	2.3846(11)	2.3390(11)	2.5090(10)	166
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)](PPh ₃)]	1.688(3)	1.932(3)	2.147(4)	2.5351(7)	2.4861(6)	2.4969(14)	166
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)](AsPh ₃)]	1.691(4)	1.952(3)	2.125(4)	2.3691(14)	2.3407(14)	2.6020(7)	166
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)](AsPh ₃)]	1.686(2)	1.935(2)	2.136(3)	2.5108(6)	2.4851(8)	2.5906(5)	166

3.2.3. Charakterystyka spektroskopowa

3.2.3.1. Widma IR

Częstości drgań rozciągających ren–tlen terminalny dla oksokompleksów renu(V) $[\text{ReOX}_2(\text{N–O})(\text{EPh}_3)]$ prezentuje tabela 3.18.

Tabela 3.18. Częstości drgań wiązania ren–ligand okso dla oksokompleksów renu(V) $[\text{ReOX}_2(\text{N–O})(\text{EPh}_3)]$.

Oksokompleks renu(V)	$\nu(\text{ReO})$	Lit.
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	967	140
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	965	140
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	970	140
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	976	140
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hqn})(\text{PPh}_3)]$	977	140
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{hqn})(\text{PPh}_3)]$	969	140
$[\text{ReOCl}_3(\text{Me-salH})(\text{PPh}_3)]$	970	141
<i>trans</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	965	141
<i>trans</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	965	141
<i>trans</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Me-sal})(\text{PPh}_3)]$	970	141
$[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	973	141
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{THF}$	973	141
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	975	141
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	970	141
<i>trans</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	973	141
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{THF}$	972	141
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	968	141
<i>trans</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{Ph-sal})(\text{PPh}_3)]$	965	141
<i>trans</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hqn})(\text{PPh}_3)]$	968	141
<i>trans</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{hqn})(\text{PPh}_3)]$	970	141
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{pydimH})(\text{PPh}_3)]$	959	142
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH=NH})(\text{PPh}_3)]$	966	144
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(8\text{-HO-5-NO}_2\text{-C}_9\text{H}_5\text{N})(\text{PPh}_3)]$	976	145
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Hmap})(\text{PPh}_3)]$	933	146
$[\text{ReOCl}_2(\text{Hamp})(\text{PPh}_3)]$	927	146
$[\text{ReOCl}_2(\text{Heap})(\text{PPh}_3)]$	931	146
$[\text{ReOCl}_2(\text{hoz})(\text{PPh}_3)]$	964	147
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2\{\eta^2\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{CMe}_2\text{O}\}(\text{PPh}_3)]$	954	148
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2\{\eta^2\text{-N}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{CMe}_2\text{O}\}(\text{PPh}_3)]$	953	148
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{mi})(\text{PPh}_3)]$	952	149
<i>trans</i> -I,I- $[\text{ReOI}_2(\text{ame})(\text{PPh}_3)] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$	936	169
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(2\text{-Me-8-Oqn})(\text{PPh}_3)]$	967	151
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(5\text{-Cl-7-Cl-8-Oqn})(\text{PPh}_3)]$	981	151
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(5\text{-Cl-7-I-8-Oqn})(\text{PPh}_3)]$	981	151
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(5\text{-Br-7-Br-8-Oqn})(\text{PPh}_3)]$	981	151
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{pic})(\text{PPh}_3)]$	988	152
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{dipic})(\text{PPh}_3)]$	1001	152
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{Hap})(\text{PPh}_3)]$	973	153
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hep})(\text{PPh}_3)]$	945	154
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hqn})(\text{PPh}_3)]$	976	154
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{msa})(\text{PPh}_3)]$	956	155

<i>cis</i> -I,I-[ReOI ₂ (msa)(PPh ₃)]	949	155
[ReOCl ₂ (hqn)(PPh ₃)]	975	156
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (hqn)(PPh ₃)]	970	156
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hqn)(AsPh ₃)]	975	156
[ReOBr ₂ (hqn)(AsPh ₃)]	968	156
[ReOCl ₂ (hpbo)(PPh ₃)]	964	157
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (hpbo)(PPh ₃)]	967	157
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbo)(AsPh ₃)]	966	157
[ReOBr ₂ (hpbo)(AsPh ₃)]	967	157
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (quin-2-c)(PPh ₃)]	996	158
[ReOBr ₂ (quin-2-c)(PPh ₃)]	990	158
[ReOBr ₂ (quin-2-c)(AsPh ₃)]	987	158
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (quin-2-c)(AsPh ₃)]	988	158
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hquin-2-COOH)(PPh ₃)]	972	160
[ReOBr ₂ (hquin-2-COOH)(PPh ₃)]	972	160
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hquin-2-COOH)(AsPh ₃)]	972	160
[ReOBr ₂ (hquin-2-COOH)(AsPh ₃)]	971	160
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	960	161
[ReOBr ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	963	161
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	965	161
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(AsPh ₃)]·CH ₃ CN	962	161
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hquin-7-COOH)(PPh ₃)]·OPPh ₃	978	162
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (hquin-7-COOH)(PPh ₃)]	981	162
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hmquin-7-COOH)(PPh ₃)]	983	162
[ReOBr ₂ (hmquin-7-COOH)(PPh ₃)]	982	162
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (bopyH)(PPh ₃)]	945	163
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (bopyH)(PPh ₃)]	945	163
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	965	164
<i>trans</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	966	164
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	961	164
<i>trans</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	960	164
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(AsPh ₃)]	965	164
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (hpbt)(AsPh ₃)]	966	164
[ReOBr ₂ (C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	957	167
[ReOBr ₂ (C ₁₀ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	956	167
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	954	167
[ReOBr ₂ (C ₁₃ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	950	167
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O)(PPh ₃)]	952	167
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (C ₁₃ H ₉ N ₂ O)(PPh ₃)]	949	167
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (C ₄ H ₇ NO ₂)(PPh ₃)]	965	165
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (C ₆ H ₁₁ NO ₂)(PPh ₃)]	975	165
[ReOCl ₂ (C ₇ H ₁₃ NO ₂)(PPh ₃)]	970	165
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (C ₈ H ₁₅ NO ₂)(PPh ₃)]	966	165
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOBr ₂ (hmquin-7-COOH)(AsPh ₃)]	975	168
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	958	166
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	958	166
<i>cis</i> -Cl,Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	959	166
<i>cis</i> -Br,Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	958	166

W widmach IR wszystkich oksokompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ obserwuje się pojedyncze intensywne pasmo odpowiadające drganiom $\nu(\text{ReO})$. Podobnie jak dla dwupodstawionych oksokompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, absorpcja drgań rozciągających ren–tlen terminalny w związkach $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ następuje przy stosunkowo wysokiej częstotliwości drgań, w zakresie $933\text{--}1001\text{ cm}^{-1}$, który jest typowy dla wiązania potrójnego $\text{Re}\equiv\text{O}$. Wyniki badań IR kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ dobrze korelują z danymi strukturalnymi, potwierdzającymi obecność wiązania potrójnego $\text{Re}\equiv\text{O}$ (rozdział 3.2.2).

Szczegółowa analiza danych zawartych w tabeli 3.18 pozwala stwierdzić, że:

- położenie pasma $\nu(\text{ReO})$ w przypadku oksokompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ nie zależy od rodzaju jonu halogenkowego i typu liganda EPh_3 ,
- nie obserwuje się różnic w położeniu pasma $\nu(\text{ReO})$ dla izomerów *cis*- $\text{X}_2\text{X}-[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i *trans*- $\text{X}_2\text{X}-[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$,
- zauważa się natomiast różnice w położeniu pasma $\nu(\text{ReO})$ w zależności od rodzaju liganda N,O-donorowego, a ściślej typu donorowego atom tlenu liganda N–O.

Najwyższe częstotliwości drgań ($988\text{--}1001\text{ cm}^{-1}$) obserwuje się w przypadku związków, w których donorowy atom tlenu pochodzi od grupy karboksylowej, a najniższe częstotliwości drgań ($927\text{--}966\text{ cm}^{-1}$) występują w przypadku związków, w których donorowy atom tlenu pochodzi od alkoholowej grupy hydroksylowej. Natomiast absorpcja drgań rozciągających ren–ligand okso w związkach $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$, w których donorowy atom tlenu pochodzi od fenolowej grupy hydroksylowej następuje w zakresie $965\text{--}983\text{ cm}^{-1}$. Zatem, podobnie jak dla oksokompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, wraz ze wzrostem zasadowości atomu tlenu liganda N–O-donorowego obserwuje się przesunięcie pasma $\nu(\text{ReO})$ w kierunku wyższych energii.

3.2.3.2. Widma UV-Vis

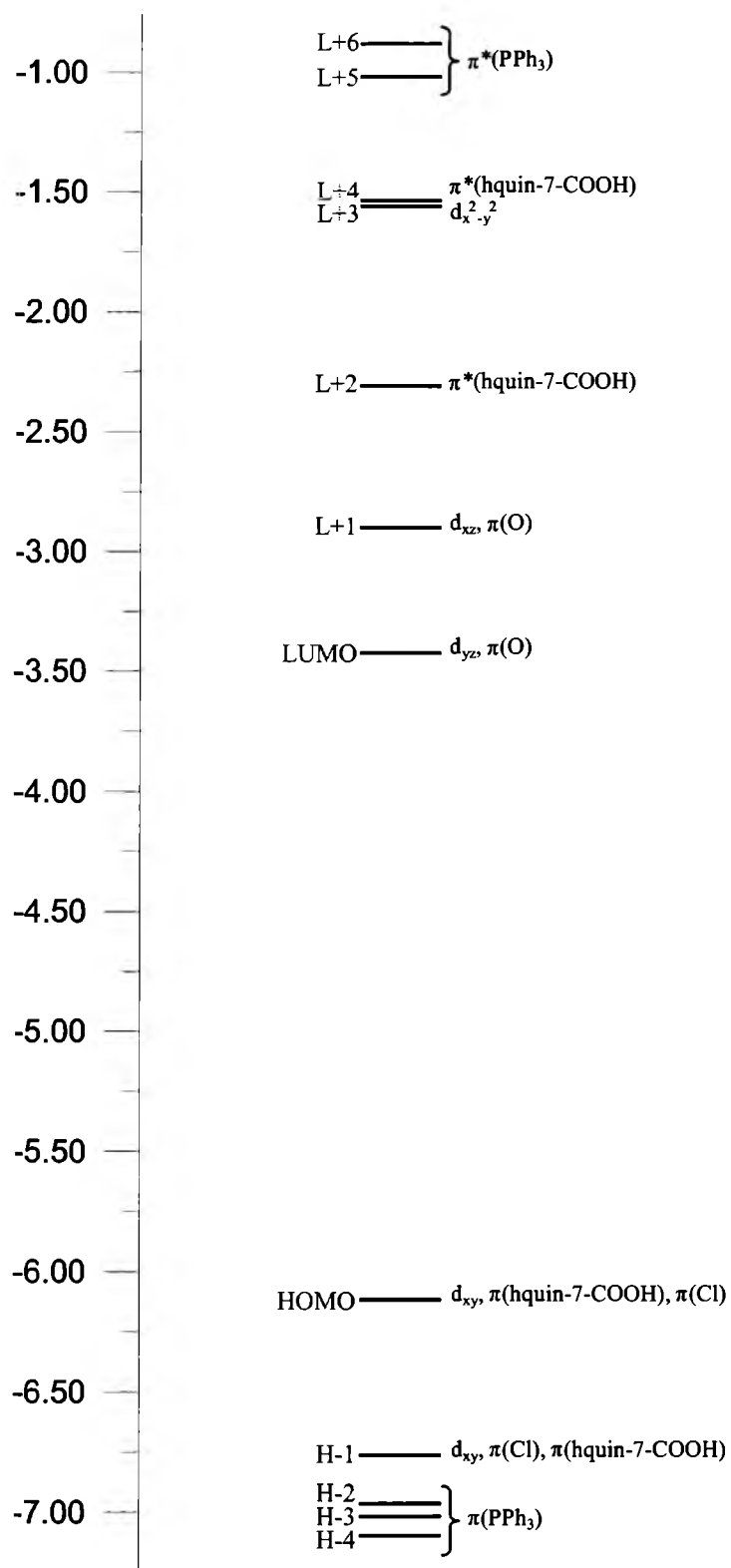
W widmach elektronowych oksokompleksów $\text{renu(V)}\text{ } [\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ w zakresie widzialnym obserwuje się 1, 2 lub 3 słabe pasma, które pochodzą głównie od przejść typu *d–d*. W zakresie nadfioletu występują dwa lub większa ilość pasm, które są rezultatem przejść przeniesienia ładunku MLCT, LMCT i LLCT oraz przejść wewnątrz ligandów. Parametry spektroskopowe UV-Vis dla oksokompleksów $\text{renu(V)}\text{ } [\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ zostały zawarte w tabeli 3.19. Właściwości spektroskopowe w oparciu o obliczenia TD-DFT dla monopodstawionych oksokompleksów $\text{renu(V)}\text{ } [\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ były znacznie częściej dyskutowane aniżeli dla dwupodstawionych $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$. Kompleksy dla których zostały przeprowadzone obliczenia TD-DFT

zaznaczono w tabeli 3.19 na niebiesko. Poniżej została przedstawiona w oparciu o obliczenia TD-DFT krótka charakterystyka spektroskopowa kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)]. Uwzględniony został kompleks, który w sferze koordynacji zawiera kwas 8-hidroksychinolino-7-karboksylowy, a więc podobny do kompleksów omawianych w rozdziale 3.1.3.2. Dla kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)], najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO składa się z orbitalu 5*d*_{xy} renu, orbitali 3*p*_π ligandów chlorkowych, a także z orbitali π kwasu 8-hidroksychinolino-7-karboksylowego, przy czym główny wkład pochodzi od centralnego atomu Re(V) (rysunek 3.19). W przybliżeniu można przyjąć, że orbital ten ma głównie charakter orbitalu 5*d*_{xy} atomu renu. Udział orbitalu 5*d*_{xy} atomu centralnego jest również widoczny w niżej zajętym orbitalu HOMO–1, ale w tym przypadku nie jest to wkład dominujący. Niżej energetyczne zajęte orbitale molekularne kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)] mają głównie charakter orbitali π ligandów X[–], N–O i PPh₃. Dominujący udział orbitali 2*p*_π terminalnego liganda okso jest widoczny w znacznie niżej zajętych energetycznych orbitalach molekularnych. Orbitale LUMO, LUMO+1 i LUMO+2 w kompleksie *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)] są zlokalizowane na orbitalach 5*d*_{xz} i 5*d*_{yz} atomu renu z pewnym wkładem orbitali 2*p*_π tlenu. W dużym stopniu orbitale te mają charakter π-antywiązących orbitali molekularnych wiązania Re=O (π*_{Re=O}). Orbitale 5*d*_{x²-y²} i 5*d*_{z²} atomu centralnego stanowią dominujący udział odpowiednio w orbitalach molekularnych LUMO+3 i LUMO+13 dla [ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)]. Pozostałe najniższe niezajęte orbitale molekularne mają głównie charakter π-antywiązących orbitali chelatowych ligandów. Rysunek 3.20 prezentuje eksperymentalne i obliczone widma elektronowe kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)]. Z kolei, w tabeli 3.19 zostały zawarte położenia pasm absorpcyjnych kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)] wraz z odpowiadającymi mu molowymi współczynnikami ekstynkcji.

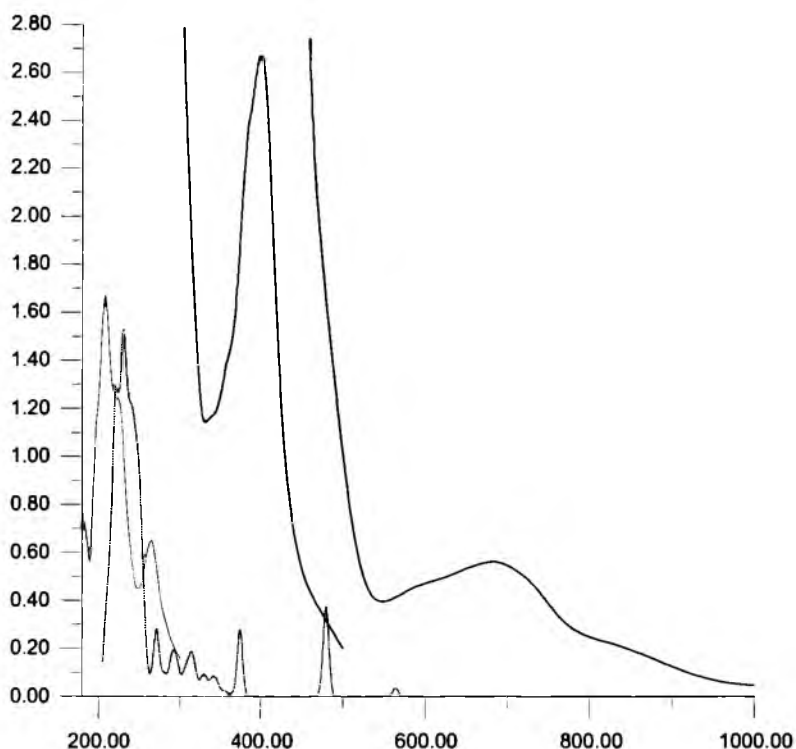
Tabela 3.19. Parametry spektroskopowe UV-Vis dla oksokompleksów renu(V) [ReOX₂(N–O)(EPh₃)].

Oksokompleks renu(V)	Rozpuszczalnik	UV-Vis (λ_{max}/nm) ($10^{-3} \epsilon M^{-1} cm^{-1}$)	Lit.
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (pydimH)(PPh ₃)]	-	564 (100), 360 (sh), 325 (3800), 271 (550)	142
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (η^2 -N ₂ C ₃ H ₃ CM ₂ O)(PPh ₃)]	CH ₂ Cl ₂	664.0 (95), 591.0 (90), 332.8 (1450), 274.2 (5570), 267.8 (6220), 234.2 (19480), 222.4 (9560)	148
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (η^2 -N ₂ C ₃ H ₃ CM ₂ O)(PPh ₃)]	CH ₂ Cl ₂	651.5 (85), 592.8 (80), 370.0 (1400), 332.0 (6300), 255.0 (7250), 231.2 (20600), 220.0 (10350)	148
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (2-Me-8-Oqn)(PPh ₃)]	CH ₂ Cl ₂	651.5 (246), 394.5 (382), 257.5 (442)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Cl-8-Oqn)(PPh ₃)]	CH ₂ Cl ₂	683.5 (259), 414.9 (395), 354.7 (357), 258.2 (438)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Cl-7-Cl-8-Oqn)(PPh ₃)]	CH ₂ Cl ₂	693.0 (256), 419.8 (392), 356.6 (356), 263.4 (440)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Cl-7-1-8-Oqn)(PPh ₃)]	CH ₂ Cl ₂	696.9 (255), 423.9 (391), 361.1 (354), 270.6 (433)	151
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (5-Br-7-Br-8-Oqn)(PPh ₃)]	CH ₂ Cl ₂	693.9 (257), 422.7 (395), 358.2 (358), 266.4 (441)	151
[ReOCl ₂ (hqn)(PPh ₃)]	CHCl ₃	879.0 (200), 690.4 (310), 404.0 (8500), 254.6 (36000), 232.4 (39000)	156
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hqn)(PPh ₃)]	CHCl ₃	847.6 (140), 704.6 (270), 394.8 (6250), 244.4 (34000), 227.8 (41000)	156
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hqn)(AsPh ₃)]	CHCl ₃	862.8 (100), 692.2 (300), 401.6 (8150), 254.4 (26200), 233.6 (29900)	156
[ReOBr ₂ (hqn)(AsPh ₃)]	CHCl ₃	783.4 (150), 630.6 (360), 405.6 (8450), 253.4 (28200), 233.6 (31000)	156
[ReOCl ₂ (hpbo)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	681.8 (50), 400.9 (4800), 308.7 (28000), 255.0 (36000)	157
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbo)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	663.2 (90), 410.3 (3200), 315.6 (24300), 270.4 (34800), 230.0 (66400)	157
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbo)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	681.0 (60), 414.3 (3010), 307.9 (23750), 249.5 (39300)	157
[ReOBr ₂ (hpbo)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	681.5 (60), 429.5 (2000), 310.0 (20000), 249.8 (50900)	157
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (quin-2-c)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	856.3 (55), 692.7 (130), 429.6 (3520), 376.7 (4060), 274.8 (20550), 238.5 (175200), 207.9 (180750)	158
[ReOBr ₂ (quin-2-c)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	827.1 (80), 694.4 (170), 430.7 (4320), 370.3 (5680), 285.2 (16900), 241.5 (128320), 210.7 (176670)	158
[ReOCl ₂ (quin-2-c)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	847.1 (75), 706.9 (185), 430.4 (2770), 370.0 (3060), 314.8 (13515), 239.9 (14130), 207.4 (190225)	158
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (quin-2-c)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	898.8 (60), 708.5 (180), 420.4 (2880), 369.9 (3220), 286.0 (13200), 239.9 (117380), 210.8 (165650)	158
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hquin-2-COOH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	686.0 (270), 411.2 (5925), 256.3 (50815), 209.1 (121260)	160
[ReOBr ₂ (hquin-2-COOH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	688.0 (270), 409.8 (5740), 256.3 (41000), 369.9 (127590)	160
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hquin-2-COOH)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	693.4 (310), 386.9 (5850), 254.1 (59160), 208.1 (117800)	160
[ReOBr ₂ (hquin-2-COOH)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	695.6 (280), 405.6 (5790), 250.4 (49780), 210.2 (122670)	160
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₉ H ₇ N ₂ O)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	814.2 (50), 686.8 (115), 401.4 (1165), 283.4 (11170), 224.2 (41800), 208.0 (58725)	161
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hquin-7-COOH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	835.0 (125), 691.4 (335), 481.6 (920), 402.2 (8090), 264.6 (48800), 221.8 (94400), 209.4 (122600)	162
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hquin-7-COOH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	815.6 (170), 687.0 (360), 475.4 (1100), 405.5 (10160), 264.0 (54600), 225.1 (96700), 208.0 (130900)	162
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hmquin-7-COOH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	805.0 (150), 682.0 (350), 456.3 (990), 387.5 (9100), 271.0 (47600), 271.0 (47600), 205.5 (115700)	162
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hmquin-7-COOH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	799.5 (175), 685.5 (360), 456.3 (1050), 392.0 (9500), 262.5 (49200), 221.6 (97800), 204.5 (128400)	162

<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (bopyH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	767(190), 590(435), 331(5880), 260(65200), 211(91065)	163
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (bopyH)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	746, 607, 333, 250, 208	163
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	647.0 (50), 454.0 (400), 370.0 (2500), 323.0 (4680), 256.0 (6740), 207.5 (25900)	164
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	638.5 (60), 453.0 (560), 365.5 (3100), 318.0 (4450), 259.0 (9960), 207.5 (28950)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	649.5 (50), 446.0 (450), 361.2 (2700), 324.5 (4080), 269.5 (5640), 209.0 (23000)	164
<i>trans</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hpbt)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	638.5 (80), 445.0 (550), 359.0 (3450), 317.0 (4650), 274.0 (10950), 222.0 (18400), 206.0 (29980)	164
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbt)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	688.0 (95), 443.5 (640), 359.5 (6500), 313.0 (10500), 242.5 (16150), 203.5 (47500)	164
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOBr ₂ (hpbt)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	672.0 (70), 439.5 (900), 358.5 (6700), 315.0 (12400), 245.5 (18100), 210.5 (52500)	164
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (hmquin-7-COOH)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	740.4 (250), 480.0 (740), 402.7 (5600), 267.1 (55600), 204.8 (88600)	168
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	598.2 (90), 339.8 (29880), 308.4 (25180), 254.2 (38420), 222.0 (87550), 205.2 (139120)	166
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(PPh ₃)]	CH ₃ CN	600.2 (80), 325.4 (18505), 314.6 (17810), 249.6 (21920), 219.0 (112520), 213.6 (140790).	166
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	638.7 (80), 320.8 (16630), 308.4 (15055), 244.2 (26080), 219.0 (41900), 203.8 (72850)	166
<i>cis</i> -Br ₂ Br-[ReOBr ₂ (C ₂₂ H ₂₈ N ₃ O)(AsPh ₃)]	CH ₃ CN	633.2 (80), 321.4 (14760), 308.6 (15690), 244.6 (18030), 219.0 (36590), 206.4 (53870)	166



Rysunek 3.19. Energie i charakter wybranych najniższych niezajętych i najwyższych zajętych OM dla oksokompleksu renu(V) *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)].



Rysunek 3.20. Eksperymentalne (kolor czarny) i obliczone (kolor czerwony) widma elektronowe oksokompleksów renu(V) *cis*-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)].

W widmie elektronowym kompleksu *cis*-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)] obserwuje się dwa pasma o niskiej intensywności położone przy 835.0 i 691.4 nm. Obliczenia TD-DFT wykazały, że pasma te odpowiadają przejściom między orbitalami HOMO→LUMO. Przejściom tym można przypisać mieszany charakter LF/LMCT ($d/\pi(\text{hquin-7-COOH}) \rightarrow d$) przy uwzględnieniu zdelokalizowanego charakteru orbitali molekularnych HOMO i LUMO lub charakter przejść typu $d-d$, jeżeli uwzględnione zostaną jedynie główne udziały. Każdemu następnemu pasmu absorpcyjnemu w widmie UV-Vis kompleksu *cis*-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)] przyporządkowano w oparciu o obliczenia TDDFT więcej niż jedno przejście elektronowe. Wynika to z faktu, że pasma absorpcyjne o podobnych energiach zlewają się, a pasma silniejsze zakrywają słabsze. Szczegółowa analiza wyników obliczeń TDDFT dla kompleksu *cis*-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hquin-7-COOH)(PPh₃)] została zawarta w pracy [162]. W przypadku tego kompleksu przejścia elektronowe odpowiadające eksperymentalnemu pasmu przy 481.6 nm pochodzą od przejść przeniesienia ładunku z ligandu na metal ($\pi(\text{Cl})/\pi(\text{hquin-7-COOH}) \rightarrow d$), natomiast intensywnemu pasmu absorpcyjnemu przy 418 nm przyporządkowano przejścia o charakterze MLCT ($d \rightarrow \pi^*(\text{hquin-7-COOH})$). Obliczenia TDDFT potwierdziły, że przejścia o charakterze LMCT również wnoszą wkład do tego pasma. Pasmu przy 264.8 nm przypisano przejścia

o charakterze LMCT ($\pi(\text{Cl})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hquin-7-COOH})\rightarrow\text{d}$). Najwyżej energetyczne pasma (z maksimum przy 221.8 i 209.4) są rezultatem przejść przeniesienia ładunku z ligandu na ligand (LLCT) i przejść wewnątrz ligandów (IL). Przyporządkowanie obliczonych przejść elektronowych pasmom eksperymentalnym zostało oparte na energii przejść oraz charakterze orbitali biorących udział w danym przejściu elektronowym.

3.2.4. Właściwości katalityczne.

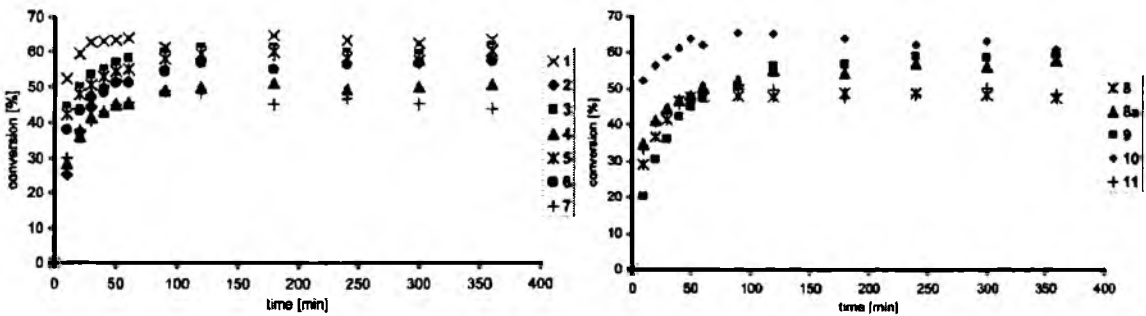
3.2.4.1. $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ jako katalizatory reakcji epoksydacji olefin.

Tabela 3.20 prezentuje wyniki epoksydacji *cis*-cyklooktenu prowadzonej przy zastosowaniu kompleksów $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ jako katalizatorów. Krzywe prezentujące zależność wydajności epoksycyklooktanu od czasu przedstawiono na rysunku 3.21.

Tabela 3.20. Wyniki epoksydacji *cis*-cyklooktenu na homogenicznych katalizatorach $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

Katalizator	Czas [h]	Wydajność epoksydu [%]	Lit.
<i>trans</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{DPO})(\text{PPh}_3)]\cdot 2\text{THF}$	60	50	159
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$	120	64	167
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$	120	58	167
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$	120	62	167
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$	120	51	167
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$	120	60	167
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$	120	57	167
<i>cis</i> -Br,Br- $[\text{ReOBr}_2(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\text{PPh}_3)]$	120	44	167
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)]$	480	79	165
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)]$	480	62	165
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)]$	480	75	165
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)]$	480	47	165

WNTB, $\text{Re(V)}=\text{Ocat}$. (2 mol-%), CHCl_3 , 50°C.



Rysunek 3.21. Zależność wydajności epoksycyklooktanu od czasu dla a) monopodstawionych i b) dwupodstawionych oksokompleksów renu(V).

Z tabeli 3.20 wynika, że kompleksy renu(V) $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ katalizują reakcję epoksydacji *cis*-cyklooktenu, a konwersja *cis*-cyklooktenu do epoksycyklooktanu mieści się w granicach 44-79%. Aktywność katalityczna kompleksów renu(V) $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ zależy od rodzaju N,O-donorowego liganda, natomiast rodzaj halogenu nie ma wpływu na ich aktywność katalityczną.

Porównanie aktywności katalitycznej mono i dwupodstawionych oksokompleksów renu(V) w reakcjach epoksydacji *cis*-cyklooktenu pozwala stwierdzić, że dla większości ligandów konwersja *cis*-cyklooktenu do epoksycyklooktanu na homogenicznych katalizatorach $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ jest zbliżona. Tylko w niektórych przypadkach zostały zaobserwowane wyraźne różnice aktywności katalitycznej pomiędzy kompleksami $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$. Na przykład, monopodstawiony kompleks $[\text{ReOCl}_2(\text{DPO})(\text{PPh}_3)]$ z 4-(2,6-dimetyloanilino)-3-penten-2-onem okazał się zdecydowanie lepszym katalizatorem od dwupodstawionego kompleksu $[\text{ReOCl}(\text{DPO})_2]$, podczas gdy kompleksy $[\text{ReOCl}(\text{DPO})_2]$ i $[\text{ReOBr}(\text{DPO})_2]$ dały niższą konwersję do epoksydu (13%) w porównaniu do monopodstawionego analogu $[\text{ReOCl}_2(\text{DPO})(\text{PPh}_3)]$ zapewniającego 50% konwersję do epoksydu. Najprawdopodobniej jest to wynikiem różnej trwałości tych kompleksów.

Może to wynikać z faktu, że kompleksy $[\text{ReOCl}(\text{DPO})_2]$ i $[\text{ReOBr}(\text{DPO})_2]$ ulegają rozkładowi szybciej w porównaniu z monopodstawionym kompleksem $[\text{ReOCl}_2(\text{DPO})(\text{PPh}_3)]$.

4. CEL I ZAKRES PRACY

Zasadniczym celem pracy było opracowanie metod syntezy i otrzymanie nowych oksokompleksów renu(V) z bidentnymi ligandami N,O-donorowymi oraz określenie wpływu rodzaju liganda chelatowego na strukturę molekularną i elektronową kompleksu oraz na właściwości liganda okso. Jako, że synteza i charakterystyka nowych oksokompleksów renu(V) podyktowana jest w głównej mierze poszukiwaniem efektywnych katalizatorów reakcji organicznych, w tym reakcji epoksydacji olefin i redukcji sulfotlenków, praca obejmowała również badania aktywności katalitycznej wybranych oksokompleksów renu(V).

Do realizacji celu została wybrana szeroka gama związków N-heterocyklicznych różniących się donorowym atomem tlenu i azotu. Ze względu na typ donorowego atomu tlenu zastosowane ligandy można podzielić na trzy grupy: z alkoholową grupą hydroksylową, z fenolową grupą hydroksylową oraz z grupą karboksylową. Donorowe atomy azotu natomiast pochodziły od różnych pierścieni N-heterocyklicznych: benzimidazolu, benzoksazolu, benzotiazolu, benzotriazolu, indazolu, pirydyny, chinoliny i izochinoliny.

Zakres pracy obejmował:

- syntezę nowych oksokompleksów renu(V) z N,O-donorowymi ligandami chelatowymi,
- otrzymanie produktów reakcji w formie monokrystalicznej i jednoznaczne określenie geometrii oksokompleksu renu(V) metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej,
- badania spektroskopowe w zakresie IR, UV-Vis, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR i ich dyskusja w połączeniu z wynikami badań strukturalnych,
- wyznaczenie struktury elektronowej i interpretacja widm elektronowych kompleksów Re(V) w oparciu o obliczenia w teorii funkcjonału gęstości (DFT) i teorii funkcjonału gęstości zależnego od czasu (TD-DFT),
- określenie charakteru oddziaływania ren–ligand okso i wpływu N,O-donorowych ligandów na ugrupowanie Re–O_t w otrzymanych kompleksach w oparciu o metodę NBO (*Natural Bond Analysis*),
- badania katalityczne wybranych kompleksów renu(V) w reakcjach epoksydacji cyklooktenu i redukcji sulfotlenków.

5. Część eksperymentalna

5.1. Charakterystyka stosowanych odczynników chemicznych

Tabela 5.1. Odczynniki chemiczne stosowane do syntezy oksokompleksów renu(V).

Odczynnik	Stopień czystości	Producent
Acetonitryl	cz.d.a.	POCh
Benzen	cz.d.a.	POCh
Chlorek metylenu	cz.d.a.	POCh
Chloroform	cz.d.a.	POCh
Chloroform- <i>d</i>	99.96 atom % D	Aldrich
DMSO- <i>d</i> ₆	99.96 atom % D	Aldrich
Etanol	cz.d.a.	POCh
Eter dietylowy	cz.d.a.	POCh
<i>n</i> -heksan	cz.d.a.	POCh
1-(hydroksymetylo)benzotriazol	98%	Aldrich
2-(hydroksymetylo)benzimidazol	97%	Aldrich
2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol	95%	Aldrich
2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazol	98%	Aldrich
2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazol	97%	Aldrich
2-(2-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazol	97%	Aldrich
Kwas benzimidazolo-2-karboksylowy	97%	Aldrich
Kwas chinolino-2-karboksylowy	98%	Aldrich
Kwas chinolino-8-karboksylowy	98%	Aldrich
Kwas indazolo-3-karboksylowy	≥97.0%	Aldrich
Kwas izochinolino-1-karboksylowy	99%	Aldrich
Kwas 4-metoksychinolino-2-karboksylowy	-	Aldrich
Kwas pirydyno-2-karboksylowy	99%	Aldrich
Kwas pirydyno-2,5-dwukarboksylowy	98%	Aldrich
Kwas solny 35-38%	cz.d.a.	POCh
Kwas octowy	99.5%	POCh
Metanol	cz.d.a.	POCh
Nadrenian amonowy	≥99%	Aldrich
Pirydyna	cz.d.a.	POCh
Tetrahydrofuran	cz.d.a.	POCh
Toluen	cz.d.a.	POCh
Trifenylofosfina	99%	Aldrich

5.2. Syntezy kompleksów renu(V)

5.2.1. Metody syntezy kompleksów $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$

5.2.1.1. Synteza kompleksu $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$: Kompleks $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ otrzymano według przepisu zamieszczonego w pracy [68]. W kolbie stożkowej o pojemności 250 cm^3 , zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono zawiesinę trifenylfosfiny (5,8 g; 22 mmole) w CH_3COOH (58 cm^3) i dodano roztwór NH_4ReO_4 (1 g; 3,7 mmola) w 6 cm^3 stężonego HCl . Natychmiast po dodaniu NH_4ReO_4 w HCl do zawiesiny PPh_3 w CH_3COOH powstaje zielony roztwór, z którego po kilku minutach wytrąca się jasnozielony osad $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 6 godzin, po czym osad odsączono i przemyto najpierw kwasem octowym ($3 \times 20\text{ cm}^3$), a następnie eterem dietylowym ($3 \times 20\text{ cm}^3$) i suszono w próżni. Kompleks $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ otrzymano z wydajnością 80 %.

5.2.1.2. Synteza kompleksu $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$: Kompleks $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ otrzymano według przepisu zamieszczonego w pracy [69,70]. W kolbie stożkowej o pojemności 1000 cm^3 , zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, umieszczono zawiesinę $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (9,60 g; 11,5 mmola) w benzenie (500 cm^3), a następnie dodano $9,60\text{ cm}^3$ (0,135 mola) DMSO i $48,0\text{ cm}^3$ stężonego kwasu solnego. Po kilku minutach zawiesina zmienia barwę i w jasno czerwonym roztworze wytrąca się zielony osad. Mieszanie kontynuowano w temperaturze pokojowej przez 12 godzin, po czym osad odsączono i przemyto najpierw metanolem ($3 \times 20\text{ cm}^3$), a następnie eterem dietylowym ($3 \times 20\text{ cm}^3$) i suszono w próżni. Kompleks $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ otrzymano z wydajnością 60 %.

5.2.1.3. Synteza kompleksu $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$: Kompleks $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ otrzymano według przepisu zamieszczonego w pracy [71]. W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono 6 g (10,5 mmola) $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, 12 cm^3 pirydyny, 6 cm^3 wody oraz 120 cm^3 acetonu. Całość ogrzewano przez 90 minut, a następnie chłodzono na łaźni lodowej przez 30 minut. Mieszanina reakcyjna po 10 minutach zmienia zabarwienie na ciemnobrązowe, a po następnych 10 minutach wytrąca się pomarańczowożółty drobnokrystaliczny osad. Następnie osad odsączono i przemyto, najpierw

toluenem ($2 \times 20 \text{ cm}^3$), a następnie eterem dietylowym ($3 \times 20 \text{ cm}^3$) i suszono w próżni. Kompleks $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ otrzymano z wydajnością 90 %.

5.2.2. Metoda syntezy oksokompleksów renu(V) z wykorzystaniem $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$:

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm^3 , zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono zawiesinę $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0.60 mmol) i N,O-donorowy ligand (0.60 mmol) w rozpuszczalniku (100 cm^3). Mieszaninę reakcyjną gotowano pod chłodnicą zwrotną przez 6 godzin. Otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury pokojowej, przesączono i pozostawiono do krystalizacji.

5.2.2.1. $[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$ (1): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(hydroksymetylo)benzimidazolu (0.089 g, 0.600 mmol) z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0.50 g, 0.60 mmol) w tetrahydrofuranie (100 cm^3). Niebieski krystaliczny osad odsączono i suszono na powietrzu. Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ tetragonalny, grupa przestrzenna P4_32_12 , $a = 11.1048(3)$, $b = 11.1048(3)$, $c = 40.1566(13) \text{ Å}$, $V = 4952.0(2) \text{ Å}^3$, $Z = 8$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0331$, $wR_2 = 0.0664$ dla 8704 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 14.93$ (s, 1H), 7.82–7.75 (m, 2H), 7.65–7.58 (m, 10H), 7.57–7.53 (m, 7H), 5.02 (s, 2H) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz; DMSO-d_6): $\delta = 25.51$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 3111 \text{ } \nu(\text{N-H})$; 1618, 1596, 1571, 1549, 1504 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 960 $\nu(\text{Re=O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV–Vis (MeCN ; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])): 608 (320); 396 (1100); 338 (3490); 290 (16032); 268 (29220); 224 (111890); 205 (193800).

ESI⁺–MS (MeOH): $m/z = 353.46$ [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{H} + \text{Na}\}^{2+}$, 381.44 [$\{\text{ReO}(\text{hmbi})\} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}\}^+$, 443.01 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})\} + \text{Na}\}^+$, 497.14 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})\} + 2\text{K} + \text{H}\}^+$, 647.01 [$\{\text{ReOCl}(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\}^+$, 704.80 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{Na}\}^+$, 737.34 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Na}\}^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{PCl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Re}$ (682.53), obliczona: C 45.75%, H 3.25%, N 4.10%; znaleziona: C 45.55%, H 3.36%, N 4.29%.

5.2.2.2. $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (2): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(hydroksymetylo)benzimidazolu

(0.089 g, 0.60 mmol) z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0.500 g, 0.60 mmol) w metanolu (100 cm^3).
Wydajność syntezy – 50 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 12.807(3)$, $b = 19.437(4)$, $c = 14.443(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.02(3)^\circ$, $V = 3502.8(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0453$, $wR_2 = 0.0975$ dla 8765 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz; CDCl_3): $\delta = 12.43$ (s, 1H), 11.32 (s, 1H), 7.85 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.61–7.52 (m, 7H), 7.42–7.28 (m, 12H), 7.09 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.81 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.60 (d, $J = 18.7 \text{ Hz}$, 1H), 6.07 (dd, $J = 13.4, 10.4 \text{ Hz}$, 2H), 4.15–4.11 (m, 2H), 3.51 (s, 3H) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz; DMSO-d_6): $\delta = 25.49$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 3122 \nu(\text{N-H})$; 1618, 1598, 1542, 1506 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 947, 922, 909, 893 $\nu(\text{Re=O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])): 627 (15); 459 (10); 364 (720); 303 (2710); 266 (4460); 218 (25520).

Analiza elementarna: $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_8\text{PRE}_2$ (1041.02), obliczona: C 40.38%, H 3.20%, N 5.38%; znaleziona: C 40.61%, H 3.39%, N 5.49%.

5.2.2.3. $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ (3): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0.126 g, 0.60 mmol) i $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0.500 g, 0.60 mmol) w acetonitrylu (100 cm^3). Ciemnozielony drobnokrystaliczny osad odsączono, przemyto metanolem i suszono na powietrzu. Monokryształy otrzymano na drodze rekrytalizacji z acetonitrylu. Wydajność syntezy – 80%.

Analiza elementarna: $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{P}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Re}$ (744.59), obliczona: C 50.00%, H 3.25%, N 3.76%; znaleziona: C 50.45%; H 3.45%; N 3.59%.

***trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ (3a):**

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna $Pbca$, $a = 8.9609(7)$, $b = 18.2096(11)$, $c = 33.690(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 99.764(3)^\circ$, $V = 5497.3(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0395$, $wR_2 = 0.0641$ dla 4832 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d_6): $\delta = 14.03$ (s, 1H), 8.11 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.89 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H), 7.88–7.74 (m, 5H), 7.68 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.64–7.52 (m, 10H), 7.51 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 7.43 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H), 7.18–7.10 (m, 2H), 5.76 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3249 \nu(\text{N-H})$; 1620, 1603, 1568, 1535 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 962 $\nu(\text{Re=O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeCN; λ_{\max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 636 (50); 392 (3400); 302 (21500); 225 (46180); 201 (108300).

***cis*-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] (3b):**

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P-1$, $a = 13.7024(6)$, $b = 13.7427(6)$, $c = 17.4581(8)$ Å, $\alpha = 107.618(4)$, $\beta = 104.623(4)$, $\gamma = 94.458(8)^\circ$, $V = 2989.2(2)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0229$, $wR_2 = 0.0372$ dla 10243 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆): $\delta = 13.58$ (s, 1H), 7.72 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.66–7.52 (m, 5H), 7.48–7.38 (m, 4H), 7.31–7.19 (m, 10H), 7.03 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H) ppm.

³¹P NMR (162 MHz; DMSO-d₆): $\delta = 25.74$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 3211$ $\nu(\text{N-H})$; 1622, 1602, 1571, 1536 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 968 $\nu(\text{Re=O})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeCN; λ_{\max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 650 (25); 408 (1000); 309 (9950); 231 (22650); 208 (46430).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 505.08$ [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})\} + \text{Na}\}^+$, 675.09 [$\{\text{ReO}(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\}^+$, 709.20 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\}^+$, 766.95 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{Na}\}^+$, 846.00 [$2\{\text{ReO}(\text{hpbi})\} + \text{Na}\}^+$, 967.80 [$2\{\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})\} + \text{H}\}^+$, 1507.89 [$2\{\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)\} + \text{NH}_4\}^+$.

5.2.2.4. [ReO(OMe)(hpbi)₂].MeCN (4): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0.252 g, 1.20 mmol) z [ReOCl₃(PPh₃)₂] (0.500 g, 0.60 mmol) w mieszaninie acetonitrylu z metanolem (100 cm³). Ciemnozielony drobnokrystaliczny osad odsączono, przemyto metanolem i suszono na powietrzu. Wydajność syntezy – 75 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a = 12.1795(4)$, $b = 17.4605(7)$, $c = 12.5971(5)$ Å, $\beta = 99.764(3)^\circ$, $V = 2640.10(17)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0163$, $wR_2 = 0.0412$ dla 4626 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (400 MHz; CD₃OD): $\delta = 8.06$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.91 (dd, $J = 8.0, 1.5$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.55–7.50 (m, 2H), 7.47 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.39 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.02 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.83 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.76 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.47 (t, $J = 7.5$ Hz,

1H), 6.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 3.34 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.28 (s, 3H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3228 \nu(\text{N-H})$; 1624, 1603, 1564, 1541 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 955 $\nu(\text{Re=O})$ cm^{-1} .

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 640 (65); 412 (22400); 343 (61000); 294 (116000); 245 (113000); 214 (190000).

Analiza elementarna: $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_4\text{Re}$ (692.73), obliczona: C 50.28%, H 3.49%, N 10.11%; znaleziona: C 50.97%, H 3.63%, N 10.47%.

5.2.2.5. $[\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{MeCN}$ (5): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksy-5-metylofenilo)benzotriazolu (0.135 g, 0.60 mmol) i $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0.500 g, 0.60 mmol) w acetonitrylu (100 cm^3). Zielonobrazowy drobnokrystaliczny osad odsączono, przemyto metanolem i suszono na powietrzu. Monokryształy otrzymano na drodze rekryształizacji z acetonitrylu. Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P-1$, $a = 11.2376(5)$, $b = 11.2594(4)$, $c = 13.4622(4)$ Å, $\alpha = 80.885(3)$, $\beta = 87.458(3)$, $\gamma = 66.978(4)^\circ$, $V = 1547.60(10)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0183$, $wR_2 = 0.0441$ dla 5366 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz; CDCl_3): 8.23 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.63 (t, $J = 7.73$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 7.43-7.35 (m, 10H), 7.24-7.19 (m, 6H), 6.84 (dd, $J = 8.45, 2.12$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.61 (s, 3H).

^{31}P NMR (162 MHz; DMSO-d_6): $\delta = 25.62$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 1569$ i $1505 \nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 966 $\nu(\text{Re=O})$ cm^{-1} .

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 618 (90); 380 (6700); 329 (14300); 246 (29600); 202 (98600).

$\text{ESI}^+ \text{--MS}$ (MeOH): $m/z = 520.05$ [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})\} + \text{Na}\}^+$, 724.11 [$\{\text{ReOCl}(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\}^+$, 781.98 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)\} + \text{Na}\}^+$, 797.86 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)\} + \text{K}\}^+$, 854.85 [$2\{\text{ReO}(\text{hmpbt})\} + \text{H}\}^+$, 1059.63 [$2\{\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})\} + \text{Na} + \text{CH}_3\text{CN}\}^+$, 1539.63 [$2\{\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)\} + \text{Na}\}^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{PCl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Re}$ (800.66), obliczona: C 49.50%, H 3.52%, N 7.00%; znaleziona: C 48.84%, H 3.16%, N 7.42%.

5.2.2.6. [ReOCl₂(1-isoquin)(PPh₃)] (6): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu izochinolino-1-karboksylowego (0.104 g, 0.60 mmol) i [ReOCl₃(PPh₃)₂] (0.500 g, 0.60 mmol) w acetonitrylu (100 cm³). Ciemnozielony krystaliczny osad odsączono i suszono na powietrzu. Monokryształy otrzymano na drodze rekrytalizacji z acetonitrylu. Wydajność syntezy – 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 7.6439(4)$, $b = 42.2920(2)$, $c = 8.0074(3)$ Å, $\beta = 97.080(4)^\circ$, $V = 2568.86(17)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0427$, $wR_2 = 0.0661$ dla 4507 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.16$ (d, $J = 8.66$ Hz, 1H), 8.48 (d, $J = 6.38$ Hz, 1H) 8.02 (d, $J = 8.18$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 6.37$ Hz, 1H), 7.78 (t, $J = 7.74$ Hz, 1H), 7.67 (t, $J = 7.48$ Hz, 1H), 7.48-7.54 (m, 5H), 7.22-7.28 (m, 10H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 164.72$, 144.27, 140.47, 134.16, 134.06, 133.99, 133.93, 131.75, 131.73, 129.34, 128.84, 128.76, 128.21, 127.78, 127.38, 127.21, 126.36, 125.69, 77.36, 77.11, 76.85 ppm.

IR (KBr): $\nu = 1700$ and 1685 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1619, 1589, 1481 i 1435 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1277 and 1235 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 986 $\nu(\text{Re}=\text{O})$ cm⁻¹.

³¹P NMR (162 MHz; DMSO-d₆): $\delta = 25.69$ ppm.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 676 (60); 574 (72), 418 (2040); 346 (1795); 302 (2055); 232 (53800); 208 (75270).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 448.96$ [{ReOCl(1-isoquin)} + K]⁺, 500.01 [{ReOCl(PPh₃)} + H]⁺, 531.01 [{ReOCl(PPh₃)} + H + CH₃OH]⁺, 533.46 [{ReO(1-isoquin)} + K + CH₃OH]⁺, 548.03 [{ReOCl(PPh₃)} + NH₄ + CH₃OH]⁺, 637.51 [{ReO(1-isoquin)(PPh₃)} + H]⁺, 673.01 [{ReOCl(1-isoquin)(PPh₃)} + H]⁺, 710.96 [{ReOCl(1-isoquin)(PPh₃)} + K]⁺, 721.03 [{ReOCl(1-isoquin)(PPh₃)} + NH₄ + CH₃OH]⁺, 767.03 [2{ReO(1-isoquin)} + NH₄]⁺.

Analiza elementarna C₂₈H₂₁Cl₂NO₃Pre (707.53), obliczona: C 47.53%, H 2.99%, N 1.98%; znaleziona: C 47.81%, H 3.17%, N 2.12%.

5.2.2.7. [ReOCl₂(4-OMe-2-quin)(PPh₃)]·2MeCN (7): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu izochinolino-1-karboksylowego (0.122 g, 0.60 mmol) i [ReOCl₃(PPh₃)₂] (0.500 g, 0.60 mmol) w acetonitrylu (100 cm³). Jasnozielony krystaliczny osad odsączono i suszono na powietrzu. Monokryształy otrzymano na drodze rekrytalizacji z acetonitrylu. Wydajność syntezy – 85%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P-1$, $a = 9.8390(6)$, $b = 10.6857(8)$, $c = 30.1868(13)$ Å, $\alpha = 95.667(4)$, $\beta = 90.406(4)$, $\gamma = 106.382(6)^\circ$,

$V = 3028.0(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0466$, $wR_2 = 0.1181$ dla 10507 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.33$ (d, $J = 7.16 \text{ Hz}$, 1H), 8.27 (d, $J = 7.41 \text{ Hz}$, 1H), 8.01-7.86 (m, 2H), 7.69-7.48 (m, 5H), 7.43-7.21 (m, 10H), 7.08 (s, 1H), 4.22 (s, 3H), 2.08 (s, 3H) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 168.74$, 168.67, 166.94, 165.99, 153.60, 148.26, 144.97, 143.03, 135.01, 134.33, 133.99, 133.91, 133.59, 132.78, 132.52, 132.50, 132.39, 131.99, 131.91, 129.60, 129.52, 129.28, 129.19, 128.85, 128.42, 125.28, 125.08, 123.79, 123.61, 122.97, 101.22, 100.47, 58.35, 58.01 ppm.

^{31}P NMR (162 MHz; DMSO- d_6): $\delta = 25.63$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 1719$, 1701 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1589, 1565, 1523, 1480, 1458 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1395, 1360, 1332 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 986 $\nu(\text{Re}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (CH₃OH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])): 726 (105); 404 (965); 286 (2660); 234 (30130); 208 (41970).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 479.08$ [$\{\text{ReOCl}(\text{4-OMe-2-quin})\} + \text{K}\}^+$, 517.15 [$\{\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)\} + \text{NH}_4\}^+$, 567.65 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{PPh}_3)\} + \text{H} + \text{CH}_3\text{OH}\}^+$, 667.63 [$\{\text{ReO}(\text{4-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\}^+$, 699.65 [$\{\text{ReO}(\text{4-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)\} + \text{H} + \text{CH}_3\text{OH}\}^+$, 703.13 [$\{\text{ReOCl}(\text{4-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\}^+$, 720.15 [$\{\text{ReOCl}(\text{4-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)\} + \text{NH}_4\}^+$, 738.63 [$\{\text{ReOCl}_2(\text{4-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\}^+$.

Analiza elementarna: C₃₁H₂₆Cl₂N₂O₄Pre (778.61), obliczona: C 47.82%, H 3.37%, N 3.60%; znaleziona: C 48.12%, H 3.51%, N 4.20%.

5.2.2.8. [ReOCl₂(3-ind)(PPh₃)]·OPPh₃ (8a) i [ReOCl₂(3-ind)(PPh₃)] (8b): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu indazolo-3-karboksylowego (0.097 g, 0.60 mmol) z [ReOCl₃(PPh₃)₂] (0.500 g, 0.60 mmol) w tetrahydrofuranie (100 cm³). Niebieski krystaliczny osad odsączono i suszono na powietrzu. Wydajność syntezy – 90 %.

(8a):

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 15.0561(3)$, $b = 13.9749(18)$, $c = 18.6821(2) \text{ \AA}$, $\beta = 95.263(14)^\circ$, $V = 3914.3(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0189$, $wR_2 = 0.0424$ dla 6869 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6) $\delta = 15.10$ (s, 1H), 8.09 (d, $J = 8.17 \text{ Hz}$, 1H), 7.77 (dd, $J = 8.4$, 3.6 Hz, 2H), 7.66–7.31 (m, 31H).

^{31}P NMR (162 MHz; DMSO- d_6) $\delta = 25.49$ (PPh₃) i -9.51 (OPPh₃).

IR (KBr): $\nu = 3055 \nu(\text{N-H})$; $1699 \nu_{\text{asym}}(\text{COO})$; $1635, 1586, 1520 \nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; $1395, 1358 \nu_{\text{sym}}(\text{COO})$; $1158 (\text{P=O})$; $980 \nu(\text{Re=O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])): $712 (70)$; $580 (70)$; $329; (14250)$; $296 (14780)$; $223 (165670)$; $211 (394168)$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Re}$ (974.78), obliczona: C 54.21%, H 3.62%, N 2.87%; znaleziona: C 54.65%, H 3.52%, N 2.79%.

(8b):

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna $Pbca$, $a = 20.8683(12)$, $b = 13.8188(9)$, $c = 35.8034(18) \text{ \AA}$, $V = 10324.8(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 16$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0240$, $wR_2 = 0.0536$ dla 9097 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

IR (KBr): $\nu = 3197 \nu(\text{N-H})$; $1664 \nu_{\text{asym}}(\text{COO})$; $1585, 1523 \nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; $1391, 1356 \nu_{\text{sym}}(\text{COO})$; $983 \nu(\text{Re=O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])): $690 (300)$; $321 (10700)$; $293 (12090)$; $222 (85300)$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{PCl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$ (696.51), obliczona: C 44.83%, H 2.89%, N 4.02%; znaleziona: C 44.58%, H 2.74%, N 4.16%.

5.2.2.9. $[\text{ReOCl}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (9): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu benzimidazolo-2-karboksylowego (0.108 g, 0.60 mmol) z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (0.500 g, 0.60 mmol) w acetonitrylu (60 ml). Niebieskozielony krystaliczny osad odsączono i suszono na powietrzu. Wydajność syntezy – 80 %.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P-1$, $a = 7.7562(2)$, $b = 8.0815(2)$, $c = 21.0081(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.696(2)$, $\beta = 81.360(3)$, $\gamma = 86.387(2)^\circ$, $V = 1298.66(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0460$ dla 4564 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 14.58$ (s, 1H); $7.65\text{-}7.60$ (m, 2H); $7.58\text{-}7.50$ (m, 7H); $7.41\text{-}7.32$ (m, 10H) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 157.79$; 139.40 ; 136.75 ; 136.18 ; 133.92 ; 133.84 ; 132.64 ; 132.62 ; 132.53 ; 132.51 ; 132.00 ; 131.92 ; 129.47 ; 129.39 ; 129.29 ; 129.19 ; 128.87 ; 128.43 ; 127.87 ; 126.43 ; 116.93 ; 115.21 ppm.

^{31}P NMR (162 MHz; DMSO- d_6): $\delta = 25.72$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 3547, 3489 \nu(\text{N-H})$, $1702 \nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; $1625, 1595, 1497, 1435$ i $1388 \nu(\text{C=N})$ and $\nu(\text{C=C})$; 1326 and $1292 \nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; $994 \nu(\text{Re=O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeOH; λ_{\max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 726 (195); 580 (205); 382 (11680); 334 (20230); 288 (44035); 222 (124590); 207 (180750).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 417.06$ [$\{\text{ReOCl}(\text{2-bim})\} + \text{NH}_4\text{]}^+$, 432.06 [$\{\text{ReOCl}(\text{2-bim})\} + \text{H} + \text{CH}_3\text{OH}\text{]}^+$, 662.04 [$\{\text{ReOCl}(\text{2-bim})(\text{PPh}_3)\} + \text{H}\text{]}^+$, 658.53 [$\{\text{ReO}(\text{2-bim})(\text{PPh}_3)\} + \text{H} + \text{CH}_3\text{OH}\text{]}^+$, 684.02 [$\{\text{ReOCl}(\text{2-bim})(\text{PPh}_3)\} + \text{Na}\text{]}^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{PRe}$ (714.53), obliczona: C 43.70%, H 3.10%, N 3.92%; znaleziona C 43.86%, H 3.03%, N 4.01%.

5.2.3. Metoda syntezy oksokompleksów renu(V) z wykorzystaniem $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$: W kolbie stożkowej o pojemności 250 cm^3 umieszczono $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ (0.77 mmol) i N,O-donorowy ligand chelatowy (1.54 mmol) w acetonitrylu lub metanolu (100 cm^3). Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Następnie zielony osad odsączono i przemyto metanolem ($2 \times 15 \text{ ml}$) i eterem dietylowym ($2 \times 15 \text{ ml}$), po czym suszono na powietrzu i rekrytalizowano.

5.2.3.1. $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2] \cdot \text{THF}$ (10): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu (0.323 g, 1.54 mmol) i $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ (0.500 g, 0.77 mmol). Rekrytalizacja z mieszaniny rozpuszczalników metanol-tetrahydrofuran. Wydajność syntezy – 60 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a = 12.9021(10)$, $b = 13.6136(8)$, $c = 15.9407(16) \text{ Å}$, $\beta = 110.716(10)^\circ$, $V = 2618.9(4) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0343$, $wR_2 = 0.1083$ dla 4568 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 13.80$ (s, 1H), 13.64 (s, 1H), $8.08\text{--}8.00$ (m, 2H), 7.77 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), $7.62\text{--}7.55$ (m, 2H), 7.49 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H), 7.42 (dd, $J = 7.9$, 1.4 Hz , 1H), 7.35 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.24 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.07 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), $7.04\text{--}6.96$ (m, 2H), 6.81 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), 6.69 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 1H), 6.14 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 1H), 6.04 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H), $3.64\text{--}3.58$ (m, 4H), $1.79\text{--}1.73$ (m, 4H) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 167.5$, 161.2 , 154.3 , 141.6 , 140.4 , 133.8 , 133.7 , 131.4 , 131.3 , 130.9 , 130.4 , 129.0 , 128.9 , 128.4 , 127.7 , 125.6 , 124.7 , 123.8 , 123.2 , 120.4 , 119.6 , 119.4 , 119.0 , 114.9 , 112.9 , 112.7 , 49.08 , 21.8 ppm.

IR (KBr): $\nu = 3190 \text{ } \nu(\text{N-H})$; 1622 , 1603 , 1578 , $1538 \text{ } \nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; $960 \text{ } \nu(\text{Re=O}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeCN; λ_{\max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 624 (140); 386 (120); 330 (1320); 294 (4490); 246 (5510); 224 (12960); 198 (22530).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 437.62$ [$\{\text{ReO}(\text{hpbi})\} + \text{Na} + 2\text{H}\]^+$, 621.57 [$\{\text{ReO}(\text{hpbi})_2\}]^+$, 643.63 [$\{\text{ReO}(\text{hpbi})_2\} + \text{Na}\]^+$, 655.65 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2\}]^+$, 675.61 [$\{\text{ReO}(\text{hpbi})_2\} + \text{Na} + \text{MeOH}\]^+$, 728.10 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2\} + \text{THF}\]^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{Cl}_1\text{N}_4\text{O}_4\text{Re}$ (728.20), obliczona: C 49.44%, H 3.57%, N 7.69%; znaleziona: C 48.32%, H 3.03%, N 8.24%.

5.2.3.2. $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$ (11): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazolu (0.325 g, 1.54 mmol) i $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ (0.500 g, 0.77 mmol). Rekrytalizacja z mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl-metanol. Wydajność syntezy – 65 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a = 9.2556(13)$, $b = 14.5250(3)$, $c = 17.5280(2)$ Å, $\beta = 104.320(12)^\circ$, $V = 2283.2(3)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0541$, $wR_2 = 0.1313$ dla 3997 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.32$ – 8.28 (m, 1H), 8.16 (dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, 1H), 7.81 (dd, $J = 7.3, 1.5$ Hz, 1H), 7.73 – 7.66 (m, 3H), 7.64 – 7.60 (m, 2H), 7.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.25 – 7.20 (m, 1H), 7.09 – 7.00 (m, 3H), 6.83 – 6.79 (m, 1H), 6.55 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.49 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 173.1, 166.8, 164.7, 164.5, 149.2, 149.1, 143.0, 140.2, 137.2, 136.2, 128.9, 128.0, 127.4, 126.9, 126.6, 126.1, 124.6, 121.2, 121.1, 119.1, 118.9, 115.7, 111.5, 111.3, 110.7, 108.9$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 1607, 1567, 1535$ $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 958 $\nu(\text{Re}=\text{O})$ cm^{-1} .

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 606 (30); 412 (965); 364 (2105); 297 (8865); 248 (6735); 207 (10930).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 623.47$ [$\{\text{ReO}(\text{hpbo})_2\}]^+$, 647.52 [$\{\text{ReO}(\text{hpbo})_2\} + \text{Na}\]^+$, 677.56 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2\} + \text{NH}_4\]^+$, 681.45 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2\} + \text{Na}\]^+$, 1333.69 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2\}_2 + \text{NH}_4\]^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_1\text{N}_2\text{O}_5\text{Re}$ (658.06), obliczona: C 47.41%, H 2.43%, N 4.25%; znaleziona: C 49.70%, H 2.93%, N 3.61%.

5.2.3.3. $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (12): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazolu (0.350 g, 1.54 mmol) i $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ (0.500 g, 0.77 mmol). Rekrytalizacja z mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl-metanol. Wydajność syntezy – 70 %.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a = 13.3205(4)$, $b = 15.9693(5)$, $c = 13.4978(4)$ Å, $\beta = 94.374(3)^\circ$, $V = 2862.88(15)$ Å³, $Z =$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0221$, $wR_2 = 0.0505$ dla 4980 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.79$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.80–7.68 (m, 3H), 7.66–7.60 (m, 1H), 7.57–7.54 (m, 2H), 7.23–7.16 (m, 2H), 7.08–7.01 (m, 2H), 7.00–6.94 (m, 1H), 6.92–6.87 (m, 1H), 6.65 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 2.52 (s, 3H), 2.50 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 171.9$, 168.0, 161.5, 155.0, 153.1, 136.0, 135.5, 130.8, 130.1, 129.5, 129.1, 129.0, 127.5, 127.1, 126.8, 126.6, 126.3, 124.9, 121.9, 121.5, 121.4, 120.8, 119.5, 119.3, 118.2, 117.6, 116.4, 114.8, 30.9, 2.1 ppm.

IR (KBr): $\nu = 1599$, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 960 $\nu(\text{Re}=\text{O})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 602 (30); 432 (1105); 368 (2690); 301 (5390); 209 (13210).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 655.45$ [$\{\text{ReO}(\text{hpbt})_2\}]^+$, 679.50 [$\{\text{ReO}(\text{hpbt})_2\} + \text{Na} + \text{H}]^+$, 709.54 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2\} + \text{NH}_4 + \text{H}]^+$, 713.43 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2\} + \text{Na}]^+$, 1397.61 [$\{\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2\}_2 + \text{NH}_4]^+$.

Analiza elementarna: C₃₀H₂₂ClN₄O₃S₂Re (772.29), obliczona: C 46.61%, H 2.85%, N 7.25%; znaleziona: C 42.51%, H 2.03%, N 3.66%.

5.2.3.4. [ReOCl(hmpbt)] (13): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2-(2-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazolu (0.347 g, 1.54 mmol) i [ReOCl₃(OPPh₃)(SMe₂)] (0.500 g, 0.77 mmol). Rekrytalizacja z mieszaniny rozpuszczalników acetonitryl-metanol. Wydajność syntezy – 65 %.

Dane krystalograficzne: układ rombowy, grupa przestrzenna $Pbca$, $a = 15.5760(3)$, $b = 15.6522(3)$, $c = 20.1927(4)$ Å, $V = 4922.95(17)$ Å³, $Z = 8$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0162$, $wR_2 = 0.0428$ dla 4358 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.47$ (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.84–7.80 (m, 1H), 7.76 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.60–7.55 (m, 3H), 7.42–7.37 (m, 1H), 7.35–7.31 (m, 1H), 7.14–7.10 (m, 1H), 6.75 (dd, $J = 8.4$, 1.6 Hz, 1H), 6.34 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.22 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.58 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 160.0$, 151.4, 146.0, 145.4, 143.3, 142.6, 132.8, 132.8, 132.6, 131.8, 130.7, 130.6, 128.1, 127.8, 127.2, 125.7, 125.2, 121.6, 121.4, 120.1, 119.3, 119.0, 118.6, 114.3, 20.6, 20.5 ppm.

IR (KBr): $\nu = 1612$, 1572, 1504 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 957 $\nu(\text{Re}=\text{O})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeCN; λ_{\max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 728 (40), 560 (70); 366 (9160); 312 (18095); 240 (14430); 202 (32400).

ESI⁺-MS (MeOH): m/z = 651.66 [$\{\text{ReO}(\text{hmpbt})_2\}$]⁺, 675.76 [$\{\text{ReO}(\text{hmpbt})_2\} + \text{Na} + \text{H}$]⁺, 709.54 [$\{\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2\} + \text{Na}$]⁺, 1394.16 [$\{\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2\}_2 + \text{Na}$]⁺.

Analiza elementarna: C₂₆H₂₀Cl₁N₆O₃Re (686.13), obliczona: C 45.47%, H 2.91%, N 12.24%; znaleziona: C 44.97%, H 2.73%, N 12.87%.

5.2.4. Metoda syntezy oksokompleksów renu(V) z wykorzystaniem [ReO₂(py)₄]Cl:

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczono [ReO₂(py)₄]Cl (0.88 mmol) i odpowiedni kwas karboksylowy (1.80 mmol) w metanolu (100 cm³). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia metanolu przez 30 minut i pozostawiono do ochłodzenia do temperatury pokojowej. Uzyskany brunatnoczerwony krystaliczny osad przesączono, a następnie przemyto metanolem (2 × 15 cm³) i eterem dietylowym (2 × 15 cm³), po czym suszono na powietrzu.

5.2.4.1. [ReO(OMe)(2-quin)₂] (15): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu chinolino-2-karboksylowego (0.305 g, 1.76 mmol) i [ReO₂(py)₄]Cl (0.500 g, 0.88 mmol). Wydajność syntezy – 75%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna *P*–1, *a* = 7.6615(15), *b* = 7.9952(16), *c* = 17.5095(4) Å, α = 83.332(4), β = 84.009(4), γ = 61.519(6), *V* = 934.89(8) Å³, *Z* = 2, *T* = 293.0(2) K, *R*₁ = 0.0225, *wR*₂ = 0.0525 dla 3279 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.76 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.27 (ddd, *J* = 8.6, 6.9, 1.5 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.99–7.90 (m, 2H), 3.08 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 182.3, 150.2, 150.0, 144.4, 134.9, 130.7, 130.2, 128.9, 128.4, 121.9, 57.6 ppm.

IR (KBr): ν = 1683 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1617, 1595, 1569, 1515 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1323 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 955 $\nu(\text{Re}=\text{O})$; 512, 500 $\nu(\text{Re}-\text{OMe}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeOH; λ_{\max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 568 (480); 419 (855); 322 (9025); 264 (40000); 208 (42280).

ESI⁺-MS (MeOH): m/z = 428.45 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})\} + \text{Na}$]⁺, 547.33 [$\{\text{ReO}(2\text{-quin})_2\}$]⁺, 571.34 [$\{\text{ReO}(2\text{-quin})_2\} + \text{Na} + \text{H}$]⁺, 601.31 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2\} + \text{Na}$]⁺, 1176.69 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2\}_2 + \text{Na}$]⁺.

Analiza elementarna: C₂₁H₁₅N₂O₆Re (577.55), obliczona: C 43.62%, H 2.60%, N 4.85%; znaleziona: C 43.37%, H 2.26%, N 4.71%.

5.2.4.2. [ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂] (16): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu 4-metoksochinolino-2-karboksylowego (0.358 g, 1.76 mmol) i [ReO₂(py)₄]Cl (0.500 g, 0.88 mmol). Wydajność syntezy – 80%.

Dane krystalograficzne:

a) układ jednoskośny, grupa przestrzenna *Cc*, *a* = 15.927(3), *b* = 10.223(2), *c* = 13.508(3) Å, *β* = 100.04(3)°, *V* = 2165.7(7) Å³, *Z* = 4, *T* = 293.0(2) K, *R*₁ = 0.0368, *wR*₂ = 0.0854 dla 2868 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

b) układ jednoskośny, grupa przestrzenna *P2₁/n*, *a* = 9.4283(7), *b* = 32.008(2), *c* = 14.8515(9) Å, *β* = 105.540(7)°, *V* = 4318.1(5) Å³, *Z* = 8, *T* = 293.0(2) K, *R*₁ = 0.0402, *wR*₂ = 0.0758 dla 7581 refleksów o *I* > 2σ(*I*).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 9.63 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.41 (dd, *J* = 8.4, 1.1 Hz, 2H), 8.20 (ddd, *J* = 8.7, 6.9, 1.5 Hz, 2H), 8.06 (s, 2H), 7.84 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 0.9 Hz, 2H), 4.38 (s, 3H), 3.51 (s, 3H), 3.06 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 206.99, 182.69, 168.01, 151.97, 151.27, 134.60, 128.89, 182.43, 122.55, 122.36, 101.58, 100.01, 57.52, 50.93, 30.97 ppm.

IR (KBr): 1683 ν(COO)_{asym}; 1588, 1520, 1464 ν(C=N) i ν(C=C); 1392, 1367 ν(COO)_{sym}; 949 ν(Re=O); 506 cm⁻¹ ν(Re-OMe) cm⁻¹.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ε; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 570 (590); 410 (700); 324 (1290); 240 (4000); 206 (9596).

ESI⁺-MS (MeOH): *m/z* = 421.63 [{[ReO(4-OMe-2-quin)]} + NH₄]⁺, 457.59 [{ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)} + Na]⁺, 607.61 [{ReO(4-OMe-2-quin)₂} + H]⁺, 629.59 [{ReO(4-OMe-2-quin)₂} + Na]⁺, 660.59 [{ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂} + Na]⁺, 676.56 [{ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂} + K]⁺.

Analiza elementarna: C₂₃H₁₉N₂O₈Re (637.60), obliczona: C 43.33%, H 3.00%, N 4.39%; znaleziona: C 43.57%, H 2.76%, N 4.47%.

5.2.4.3. [ReO(OMe)(8-quin)₂] (17): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 8-quin (0.305 g, 1.76 mmol) i [ReO₂(py)₄]Cl (0.500 g, 0.88 mmol). Wydajność syntezy – 75%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P-1$, $a = 8.1736(4)$, $b = 8.8246(4)$, $c = 14.5611(6)$ Å, $\alpha = 93.471(3)$, $\beta = 103.383(4)$, $\gamma = 115.785(4)^\circ$, $V = 904.30(7)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0553$, $wR_2 = 0.0815$ dla refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): 9.97 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 9.09 (d, $J = 9.9$ Hz, 2H), 9.06 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 8.51 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 8.31 (dd, $J = 8.1, 5.4$ Hz, 2H), 8.06 (t, $J = 7.76$ Hz, 2H), 2.91 (s, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): 162.42, 157.89, 147.16, 145.98, 141.32, 135.15, 130.58, 128.10, 122.78, 120.02 ppm.

IR (KBr): $\nu = 1638$ $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1591, 1573, 1513 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1322, 1292 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 949 $\nu(\text{Re}=\text{O})$; 498 $\nu(\text{Re}-\text{OMe})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 570 (470); 423 (970); 316 (11900); 212 (35885).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 427.59$ [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})\} + \text{Na}\}^+$, 437.63 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})\} + \text{H} + \text{CH}_3\text{OH}\}^+$, 459.59 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})\} + \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}\}^+$, 488.19 [$2\{\text{ReO}(8\text{-quin})\} + \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}\}^+$, 504.16 [$2\{\text{ReO}(8\text{-quin})\} + \text{K} + \text{CH}_3\text{OH}\}^+$, 547.61 [$\{\text{ReO}(8\text{-quin})_2 + \text{H}\}^+$, 600.59 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2\} + \text{Na}\}^+$, 616.56 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2\} + \text{K}\}^+$.

Analiza elementarna: C₂₁H₁₅N₂O₆Re (577.56), obliczona: C 43.67%, H 2.62%, N 4.85%; znaleziona: C 43.91%, H 2.48%, N 4.99%.

5.2.4.4. [ReO(OMe)(1-isoquin)₂] (18): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 1-isoquin (0.305 g, 1.76 mmol) i [ReO₂(py)₄]Cl (0.500 g, 0.88 mmol). Wydajność syntezy – 80%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a = 10.0708(6)$, $b = 14.4437(8)$, $c = 13.4971(8)$ Å, $\beta = 106.654(6)^\circ$, $V = 1880.93(19)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0432$ dla 3296 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.02$ (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 9.66 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.92 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.06-8.02 (m, 1H), 8.01-7.97 (m, 2H), 7.97 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 7.95-7.90 (ddd, $J = 8.3, 7.1, 1.2$ Hz, 1H), 7.69-7.65 (ddd, $J = 8.2, 7.1, 1.1$ Hz, 1H), 2.03 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta = 178.25, 163.98, 148.22, 147.75, 145.12, 141.98, 141.01, 139.68, 134.72, 134.05, 132.07, 131.39, 129.38, 128.98, 128.43, 128.33, 127.44, 126.93, 125.36, 125.09$ ppm.

IR (KBr): $\nu = 1713, 1676 \nu(\text{COO})_{\text{asym}}; 1618, 1589 \nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}); 1278, 1235 \nu(\text{COO})_{\text{sym}}; 973 \nu(\text{Re}=\text{O}); 505 \nu(\text{Re}-\text{OMe}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])): 646 (70); 444 (1080); 342 (1500); 308 (2065); 236 (13735); 209 (9200).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 459.59 [\{\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})\} + \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 475.56 $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})\} + \text{K} + \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 547.61 $[\{\text{ReO}(1\text{-isoquin})_2\} + \text{H}]^+$, 600.59 $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2\} + \text{Na}]^+$, 601.59 $[\{\text{ReO}(1\text{-isoquin})_2\} + \text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}]^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{Re}$ (577.56), obliczona: C 43.67%, H 2.62%, N 4.85%; znaleziona: C 43.53%, H 2.48%, N 4.97%.

5.2.4.5. $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$ (19): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu pirydyno-2-karboksylowego (0.217 g, 1.76 mmol) i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ (0.500 g, 0.88 mmol). Wydajność syntezy – 70%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/c$, $a = 14.3597(6)$, $b = 7.5279(2)$, $c = 14.3971(6) \text{ \AA}$, $\beta = 113.328(5)^\circ$, $V = 1429.08(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0334$, $wR_2 = 0.0881$ dla 2502 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.74$ (d, $J = 5.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.67 (d, $J = 5.3 \text{ Hz}$, 1H), 8.54–8.48 (m, 2H), 8.24–8.22 (m, 1H), 8.23 (dd, $J = 7.7, 0.7 \text{ Hz}$, 1H), 8.09–8.05 (m, 1H), 8.00–7.92 (m, 2H), 4.55 (s, 3H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 1712, 1676 \nu(\text{COO})_{\text{asym}}; 1609 \nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C}); 1317, 1287 \nu(\text{COO})_{\text{sym}}; 984 \nu(\text{Re}=\text{O}); 573 \nu(\text{Re}-\text{OMe}) \text{ cm}^{-1}$.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$])): 626 (425); 498 (735); 376 (4810); 258 (11910); 208 (22540).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 447.43 [\{\text{ReO}(2\text{-pic})_2\}]^+$, 501.36 $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2\} + \text{Na}]^+$, 977.49 $[\{\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2\}_2 + \text{Na}]^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_6\text{Re}$ (477.44), obliczona: C 32.67%, H 2.30%, N 5.86%; znaleziona: C 32.65%, H 2.10%, N 5.86%.

5.2.4.6. $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (20): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie 2,5-dipic (0.294 g, 1.76 mmol) i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ (0.500 g, 0.88 mmol). Wydajność syntezy – 75%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $a = 13.1896(5)$, $b = 7.2002(2)$, $c = 22.2021(8) \text{ \AA}$, $\beta = 99.129(3)^\circ$, $V = 2081.78(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T = 293.0(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0342$, $wR_2 = 0.0824$ dla 3668 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.15 (dd, J = 2.1, 0.7 Hz, 1H), 8.74 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 8.43 (dd, J = 8.1, 2.1 Hz, 2H), 8.15 (dd, J = 8.1, 0.7 Hz, 2H), 7.74–7.66 (m, 1H), 2.09 (s, 3H) ppm.

IR (KBr): ν = 1716, 1685 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1565 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1299 i 1289 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 980 $\nu(\text{Re}=\text{O})$; 570 $\nu(\text{Re}-\text{OMe})$ cm^{-1} .

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 628 (510); 396 (5145); 264 (35160); 211 (38068); 209 (39465).

ESI $^+$ -MS (MeOH + AcOH): m/z = 415.25 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})\} + \text{Na} + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\}^+$, 437.37 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{py})_2\} + \text{K}\}^+$, 573.23 [$\{\text{ReO}(\text{py})_2\} + \text{K}\}^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Re}$ (644.56), obliczona: C 37.23%, H 2.48%, N 6.52%; znaleziona: C 36.30%, H 2.17%, N 6.37%.

5.2.5. Metoda syntezy oksokompleksów renu(V) z wykorzystaniem $[\text{ReOX}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$: W kolbie stożkowej o pojemności 250 cm^3 umieszczono zawiesinę $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ (0.77 mmol) i odpowiedni kwas karboksylowy (1.54 mmol) w acetonitrylu lub metanolu (100 cm^3). Mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Otrzymany osad odsączono, przemyto metanolem ($2 \times 15 \text{ cm}^3$) i eterem dietylowym ($2 \times 15 \text{ cm}^3$), a następnie rekrytalizowano.

5.2.5.1. $[\text{ReOCl}(\text{2-pic})_2]$ (21): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu pirydyno-2-karboksylowego (0.190 g, 1.54 mmol) i $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ (0.500 g, 0.77 mmol). Wydajność syntezy – 75%.

Dane krystalograficzne: układ tetragonalny, grupa przestrzenna , a = 7.7249(3), b = 12.0684(5), c = 15.1121(6) Å, β = 99.368(4)°, V = 1390.07(10) Å 3 , Z = 4, T = 293.0(2) K, R_1 = 0.0201, wR_2 = 0.0384 dla 2438 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.02 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 8.69 (d, J = 5.4 Hz, 1H), 8.64 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 8.30 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.19 (t, J = 6.0 Hz, 1H), 8.12–8.02 (m, 2H) ppm.

^{13}C NMR (126 MHz, DMSO- d_6): δ = 180.7, 164.3, 158.2, 151.7, 148.6, 147.2, 146.2, 143.4, 132.4, 129.6, 127.4, 126.1 ppm.

IR (KBr): ν = 1712, 1669 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1609, 1570 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1317, 1287 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 984 $\nu(\text{Re}=\text{O})$ cm^{-1} .

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 684 (240); 552 (255); 346 (4600); 256 (12400); 211 (30730).

ESI⁺-MS (MeOH): m/z = 447.48 [$\{\text{ReO}(\text{2-pic})_2\}$]⁺, 501.41 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{2-pic})_2\}$ + Na]⁺, 977.35 [$\{\text{ReO}(\text{OMe})(\text{2-pic})_2\}_2$ + Na]⁺.

Analiza elementarna: C₁₂H₈ClN₂O₅Re (481.85), obliczona: C 29.88%, H 1.66%, N 5.81%; znaleziona C 29.98%, H 1.44%, N 5.92%.

5.2.5.2. [ReOCl(1-isoquin)₂] \cdot MeOH (22): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu izochinolino-1-karboksylowego (0.267 g, 1.54 mmol) i [ReOCl₃(OPPh₃)(SMe)₂] (0.500 g, 0.77 mmol). Wydajność syntezy – 65%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa przestrzenna C2/c, a = 34.8747(14), b = 7.8393(3), c = 15.8070(6) Å, β = 98.721(4)°, V = 4271.6(3) Å³, Z = 8, T = 293.0(2) K, R_1 = 0.0283, wR_2 = 0.0625 dla 3751 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.82-9.77 (m, 1H), 9.36 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 9.16 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 8.69 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 8.61 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.49 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 8.40-8.36 (m, 1H), 8.19 (t, J = 3.8 Hz, 2H), 8.06 (ddd, J = 8.4, 7.3, 1.1 Hz, 1H), 7.88 (ddd, J = 8.1, 7.2, 0.9 Hz, 1H), 2.08 (s, 3H) ppm.

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 180.18, 164.08, 149.29, 147.19, 143.24, 141.68, 141.54, 140.90, 135.98, 134.90, 132.38, 131.08, 130.54, 128.38, 127.89, 127.80, 127.62, 127.33, 127.03, 126.80, 126.46 ppm.

IR (KBr): ν = 1717, 1695 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1618, 1589 $\nu(\text{C}=\text{N})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1276, 1235 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 986 $\nu(\text{Re}=\text{O})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 694 (190); 546 (260); 416 (2265); 346 (2555); 303 (2775); 231 (18240); 211 (13980).

ESI⁺-MS (MeOH): m/z = 459.03 [$\{\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})\}$ + NH₄ + CH₃OH]⁺, 474.03 [$\{\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})\}$ + H + CH₃OH]⁺, 547.51 [$\{\text{ReO}(\text{1-isoquin})_2\}$ + H]⁺, 583.01 [$\{\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})_2\}$ + H]⁺, 585.46 [$\{\text{ReO}(\text{1-isoquin})_2\}$ + K]⁺, 604.98 [$\{\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})_2\}$ + Na]⁺.

Analiza elementarna: C₂₁H₁₆ClN₂O₆Re (614.01), obliczona: C 41.08%, H 5.77%, N 4.56%; znaleziona: C 40.94%, H 5.71%, N 4.68%.

5.2.5.3. [ReOCl(3-ind)₂] \cdot MeOH (23): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu indazolo-3-karboksylowego (0.250 g, 1.54 mmol) i [ReOCl₃(OPPh₃)(SMe)₂] (0.500 g, 0.77 mmol). Wydajność syntezy – 75%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P-1$, $a = 7.2256(7)$, $b = 8.6703(8)$, $c = 16.4617(16)$ Å, $\alpha = 94.924(8)$, $\beta = 93.370(8)$, $\gamma = 110.372(9)^\circ$, $V = 958.87(16)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0329$, $wR_2 = 0.0826$ dla 3374 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 15.60$ (s br, 2H, N-H), 8.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.50–7.35 (m, 4H), 3.62 (s, 1H), 2.08 (s, 3H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3109$ $\nu(\text{N-H})$; 1725, 1685 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1630, 1583 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 1388, 1366 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 990 $\nu(\text{Re=O})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 701 (210); 598 (180); 331 (24130); 297 (24530); 247 (57500); 226 (158830); 209 (202530).

ESI⁺-MS (MeOH + AcOH): $m/z = 415.35$ [{ReOCl(3-ind)} + NH₄]⁺, 421.43 [{ReOCl(3-ind)} + Na]⁺, 527.41 [{ReO(3-ind)₂}]⁺.

Analiza elementarna: C₁₇H₁₄ClN₄O₆Re (591.97), obliczona: C 34.46%, H 2.36%, N 9.46%; znaleziona: C 35.89%, H 2.01%, N 11.46%.

5.2.5.4. [ReOCl(2-bim)₂] (24): Kompleks otrzymano zgodnie z wyżej zamieszczonym przepisem ogólnym poprzez zastosowanie kwasu benzimidazolo-2-karboksylowego (0.277 g, 1.54 mmol) i [ReOCl₃(OPPh₃)(SMe)₂] (0.500 g, 0.77 mmol). Wydajność syntezy – 75 %.

Dane krystalograficzne: układ tetragonalny, grupa przestrzenna , $a = 30.014(3)$, $b = 8.1464(7)$, $c = 16.5798(15)$ Å, $\beta = 122.740(13)^\circ$, $V = 3409.9(5)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0983$, $wR_2 = 0.2344$ dla 3012 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 14.96$ (s br, 2H, N-H), 7.98 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.92–7.80 (m, 4H), 7.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.71–7.60 (m, 4H), 7.50 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.27 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 172.69$, 172.32, 158.49, 157.60, 142.42, 141.06, 138.49, 137.83, 136.10, 130.97, 127.89, 126.57, 124.68, 117.31, 115.60, 114.94 ppm.

IR (KBr): $\nu = 3027$ $\nu(\text{N-H})$; 1725, 1670 $\nu(\text{COO})_{\text{asym}}$; 1591, 1555 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 1320, 1285 $\nu(\text{COO})_{\text{sym}}$; 997 $\nu(\text{Re=O})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeOH; λ_{max} [nm] (ϵ ; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 653 (380); 338 (10630); 284 (35400); 221 (60260); 207 (63580).

ESI⁺-MS (MeOH): $m/z = 577.02$ [{ReOCl(2-bim)₂} + NH₄]⁺, 582.99 [{ReOCl(2-bim)₂} + Na]⁺, 598,93 [{ReOCl(2-bim)₂} + K]⁺, 661.24 [{ReO(2-bim)₂} + NH₄ + CHCl₃]⁺,

986.03 $[2\{\text{ReO}(\text{2-bim})\} + \text{Na} + \text{CHCl}_3]^+$, 1130.73 $[2\{\text{ReO}(\text{2-bim})_2\} + \text{NH}_4 + \text{CH}_3\text{OH}]^+$, 1184.62 $[2\{\text{ReOCl}(\text{2-bim})_2\} + \text{H} + \text{CH}_3\text{OH}]^+$.

Analiza elementarna: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_4\text{O}_6\text{Re}$ (591.97), obliczona: C 34.46%, H 2.36%, N 9.46%; znaleziona: C 35.89%, H 2.01%, N 11.46%.

5.2.6. $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25): W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną rozpuszczono *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ (0.500 g, 0.88 mmol) w 100 ml mieszaniny metanolu z tetrahydrofuranem (1:1). Po rozpuszczeniu dodano mieszając 2-(hydroksymetylo)benzimidazol (0.391 g, 2.64 mmol). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 2 godziny przy intensywnym mieszaniu. Po 20 minutach ogrzewania obserwowano zmianę zabarwienia roztworu z pomarańczowego na jasnoniebieskie. Po czym ochłodzono, przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Wydajność syntezy – 60%.

Dane krystalograficzne: układ trójskośny, grupa przestrzenna $P\bar{1}$, $a = 10.0613(4)$, $b = 10.9041(5)$, $c = 11.2695(5)$ Å, $\alpha = 101.517(4)$, $\beta = 97.746(4)$, $\gamma = 111.277(4)^\circ$, $V = 1099.44(8)$ Å³, $Z = 2$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0301$, $wR_2 = 0.0601$ dla 3862 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.94$ (s, 1H), 13.00 (s, 1H), 8.83 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 8.54–8.48 (m, 2H), 8.46 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.01 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.85 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.75 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.69–7.61 (m, 2H), 7.57–7.49 (m, 4H), 7.18 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.92 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 6.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 5.95 (d, $J = 18.6$ Hz, 1H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3270$ $\nu(\text{N-H})$; 1621, 1565 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 954 $\nu(\text{Re=O})$ cm^{-1} .

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$])): 629 (60); 526 (20); 338 (2590); 268 (14610); 229 (18685); 209 (38895).

Analiza elementarna: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{Re}$ (629.08), obliczona: C 40.09%, H 3.36%, N 11.13%; znaleziona: C 40.03%, H 3.39%, N 11.27%.

5.2.7. $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$ (26): W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną rozpuszczono *trans*- $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ (0.500 g, 0.88 mmol) w 100 ml mieszaniny metanolu z tetrahydrofuranem (1:1). Po rozpuszczeniu dodano mieszając 2-(2-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazol (0.554 g, 2.64 mmol). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze wrzenia przez 2 godziny przy intensywnym mieszaniu. Po 20 minutach ogrzewania obserwowano zmianę zabarwienia roztworu z pomarańczowego na

ciemnozielone. Po czym ochłodzono, przesączono i pozostawiono do krystalizacji. Wydajność syntezy – 50%.

Dane krystalograficzne: układ jednoskośny, grupa $P2_1/n$, $a = 12.9387(5)$, $b = 13.8797(5)$, $c = 19.7068(9)$ Å, $\beta = 107.323(4)^\circ$, $V = 3378.5(2)$ Å³, $Z = 4$, $T = 293.0(2)$ K, $R_1 = 0.0342$, $wR_2 = 0.0822$ dla 5938 refleksów o $I > 2\sigma(I)$.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 14.09$ (s, 1H), 13.88 (s, 1H), 8.12–8.08 (m, 1H), 8.22–8.13 (m, 1H), 7.82–7.73 (m, 3H), 7.59–7.50 (m, 3H), 7.42–7.37 (m, 3H), 7.32–7.28 (m, 3H), 7.21–7.03 (m, 6H), 7.00–6.91 (m, 2H), 6.74 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 5.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3447$ $\nu(\text{N-H})$; 1624, 1602, 1564, 1539 $\nu(\text{C=N})$ i $\nu(\text{C=C})$; 955 $\nu(\text{Re=O})$ cm⁻¹.

UV-Vis (MeCN; λ_{max} [nm] (ϵ ; [dm³ mol⁻¹ cm⁻¹])): 644 (360); 330 (22235); 299 (41845); 242 (37790); 211 (75055).

Analiza elementarna: C₃₉H₂₈ClN₆O₄Re (866.32), obliczona: C 54.07%, H 3.26%, N 9.70%; znaleziona: C 54.25, H 3.18%, N 9.64%.

5.3. Metody analizy kompleksów renu(V)

5.3.1. Badania strukturalne

Strukturę krystaliczną i molekularną związków kompleksowych renu określono metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej. Refleksy dla monokryształów zebrano w temperaturze pokojowej za pomocą monokrystalicznego dyfraktometru rentgenowskiego GeminiTM A Ultra firmy Oxford Diffraction przy zastosowaniu promieniowania MoK α o długości fali $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, monochromatyzowanego refleksyjnym monochromatorem grafitowym. Poprawkę na absorpcję uwzględniono wykorzystując program SCALE3 ABSPACK [176,177]. W celu uzyskania przybliżonego modelu struktury w obliczeniach wykorzystano metodę ciężkiego atomu. Położenie atomów nie-wodorowych udokładniono anizotropowo przy zastosowaniu pełnomacierzowej metody najmniejszych kwadratów opartej na F^2 . Atomy wodoru założono w sposób geometryczny, z odległościami $0,93 \text{ \AA}$ od atomów węgla $-\text{CH}$, $0,97 \text{ \AA}$ od atomów węgla $-\text{CH}_2$, $0,96 \text{ \AA}$ od atomów węgla $-\text{CH}_3$, $0,82 \text{ \AA}$ od atomów tlenu $-\text{OH}$ i $0,86 \text{ \AA}$ od atomów azotu $-\text{NH}$, a następnie udokładniono jako „jeżdżące” (riding model), traktując ich przesunięcie w ten sam sposób jak przesunięcie atomu, z którym są one związane. Wielkość izotropowych czynników atomów wodoru określono jako 1,2 (dla $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ i $-\text{NH}$) lub 1,5 (dla $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$) ekwiwalentnych czynników temperaturowych atomów, z którymi są związane. Ważony czynnik zgodności (wR) oraz dobroć dopasowania (S) oparte zostały na F^2 , natomiast konwencjonalny czynnik (R) – na F . Do obliczeń wykorzystano programy SHELXS97 i SHELXL97 [178,179].

5.3.2. Badania spektroskopowe

Elektronowe widma absorpcyjne kompleksów renu(V) (w acetonitrylu lub metanolu) zarejestrowano w zakresie 1100–180 nm przy użyciu spektrofotometru dwuwiązkowego UV/Vis 8500 firmy Lab Alliance. Widma IR kompleksów renu zarejestrowano w zakresie 4000–400 cm^{-1} przy zastosowaniu spektrofotometru Nicolet Magna 560 FT/IT techniką pastylek z KBr. Przy użyciu spektrometru Bruker Avance DRX 400 MHz lub Bruker Avance ARX 500 MHz zarejestrowano widma ^1H , ^{13}C i ^{31}P NMR kompleksów renu. Widma zarejestrowano w rozpuszczalnikach deuterowanych – chloroformie (CDCl_3) i dwumetylosulfotlenku ($\text{DMSO}-d_6$). W widmach rezonansu protonowego sygnał pochodzący od chloroformu występuje przy 7.26 ppm, natomiast od dwumetylosulfotlenku przy 2.54 ppm. W przypadku rezonansu protonowego i węglowego jako wzorzec wewnętrzny stosowano tetrametylosilan (TMS), a w przypadku rezonansu fosforowego – 85% H_3PO_4 .

Widma MS wykonano na aparacie Varian 500-MS. Analizę elementarną wykonano na aparacie PerkinElmer 2400.

5.3.3. Badania katalityczne

a) reakcja epoksydacji cyklooktenu

Jako reakcję modelową wybrano epoksydację cyklooktenu przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP) jako źródła tlenu w obecności katalizatora renowego [ReOX(N–O)₂]. Wszystkie eksperymenty katalityczne wykonywano według jednakowej procedury. 1,0–1,5 mg katalizatora rozpuszczano w 2 ml CHCl₃ i dodawano do określonej ilości cyklooktenu ogrzanego do temperatury 50°C. Następnie dodawano wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP) stosując trzykrotny jego nadmiar względem cyklooktenu i całość mieszało. Reakcję prowadzono od 20 do 27 godzin i monitorowano przy użyciu chromatografu gazowego Agilent 7890 sprzężonego ze spektrometrem masowym Agilent 5975 C, wyposażonego w kolumnę Agilent 19091J-433 HP 5 przy zastosowaniu mezytylenu jako wzorca wewnętrznego. Do analizy GC–MS pobierano po 10 µl próbki w różnym czasie, a następnie rozcieńczano do 1 ml octanem etylu zawierającym 50 ppb wzorca wewnętrznego.

b) reakcja redukcji

Do roztworu sulfotlenku (1,0 mmol) w THF (3 ml) w obecności katalizatora renowego (1 mol%) dodawano PhSiH₃ (1,0 mmol) lub HBpin (1,0 mmol). Mieszaninę reakcyjną mieszało w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną, a przebieg reakcji monitorowano metodami TLC i ¹H NMR. Po zakończeniu, mieszaninę reakcyjną odparowywano, rozdzielano i oczyszczano metodą chromatografii kolumnowej flash na żelu krzemionkowym (MN-Kieselgel 60 M 230-400 mesh, Machery-Nagel GmbH & Co.) z *n*-heksanu otrzymując siarczki. Otrzymane siarczki charakteryzowano metodami spektroskopowymi ¹H i ¹³C NMR

5.3.4. Obliczenia teoretyczne

Obliczenia metodą DFT (Density Functional Theory) dla kompleksów renu(V) przeprowadzono we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym przy użyciu pakietu programów Gaussian03 [180] i Gaussian09 [181]. Optymalizacja geometrii kompleksów renu wykonana została przy wykorzystaniu funkcjonału hybrydowego B3LYP (Becke3-Lee-Yang-Parr) [182,183]. Dla atomu renu zastosowano bazę LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2-double-z) [184] z dodatkowymi funkcjami

polaryzacyjnymi d i f [185], dla atomów azotu, tlenu, fosforu i chloru – bazę 6-31+g**, dla atomów węgla – bazę 6-31+g*, a dla atomów wodoru 6-31+g [186-191].

Zastosowanie bazy LANL2DZ jest wskazane w obliczeniach dla pierwiastków cięższych. Wykorzystuje ona ECP (efektywny pseudopotencjał rdzenia atomowego, *Effective Core Potentials*) dla elektronów na niskich orbitalach, redukuje liczbę elektronów dla pierwiastków ciężkich i zawiera poprawki relatywistyczne. Do optymalizacji geometrii i przewidywania danych spektroskopowych związków renu(V) funkcjonal hybrydowy B3LYP w połączeniu z bazą LANL2DZ był testowany przez J. Gancheffa [192,193]. Zarówno wyniki J. Gancheffa jak i moje potwierdzają, że chociaż LANL2DZ nie jest rozbudowaną bazą funkcyjną to daje satysfakcjonującą zgodność wyników obliczonych z eksperymentalnymi, a więc wydaje się być zasadnym wykorzystanie tej bazy dla dużych cząsteczek, a takimi bez wątpienia są dyskutowane w niniejszej rozprawie doktorskiej kompleksy renu(V). Bardzo dobrą zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi a obliczonymi obserwuje się dla wiązań Re–O i Re–N. W przypadku wiązań Re–Cl i Re–P zauważa się większe różnice pomiędzy eksperymentalnymi a obliczonymi wartościami, ale podobne wydłużenie zoptymalizowanych wiązań Re–Cl i Re–P w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi zostało stwierdzone w przypadku oksokompleksów renu(V) przez innych autorów [201].

Dla każdego z kompleksów zostały przeprowadzone obliczenia widm oscylacyjnych (częstości drgań), które potwierdziły, że obliczona geometria odpowiada globalnemu minimum energii.

Widma elektronowe kompleksów wyznaczono (po uprzedniej optymalizacji geometrii) zależną od czasu metodą DFT (Time Dependent DFT, TDDFT) [194], wykorzystującą zop geometrie. W obliczeniach uwzględniono efekt rozpuszczalnika. Zastosowano model rozpuszczalnika PCM (Polarizable Continuum Model) z rozpuszczalnikiem CH₃CN ($\epsilon = 35.688$) lub CH₃OH ($\epsilon = 32.613$) [195–198].

Obliczenia naturalnych orbitali wiązań przeprowadzono przy zastosowaniu programu NBO 5.0 [199,200].

6. PREZENTACJA I DYSKUSJA WYNIKÓW

6.1. Metody otrzymywania kompleksów renu(V)

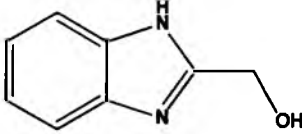
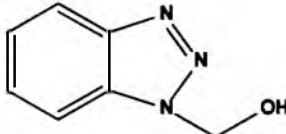
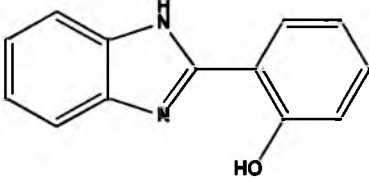
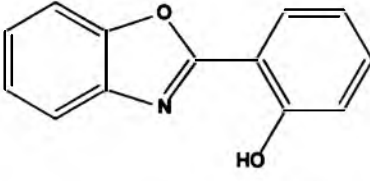
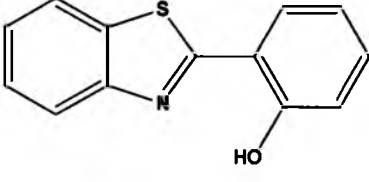
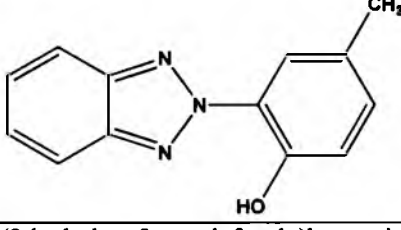
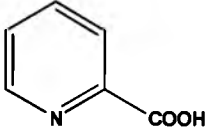
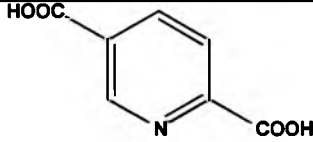
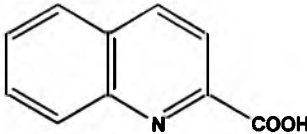
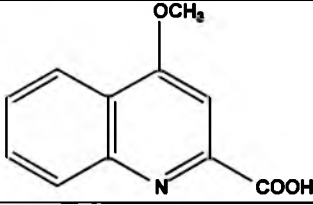
Do syntezy oksokompleksów renu(V) z N,O-donorowymi ligandami chelatowymi zostały wykorzystane trzy typy prekursorów $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{E} = \text{P}, \text{As}$), $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe})_2]$ i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$.

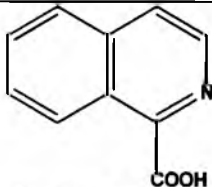
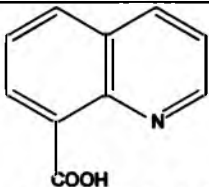
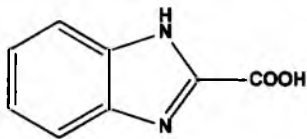
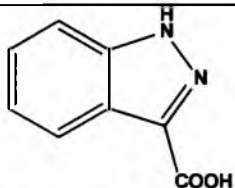
W pierwszej kolejności badana była reaktywność N,O-donorowych ligandów względem $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$. Są to najtańsze i najpowszechniej stosowane prekursory w chemii koordynacyjnej renu(V), co zostało bardziej szczegółowo omówione w części literaturowej, w rozdziale 3.1.1.

Reakcje N,O-donorowych ligandów z $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$ prowadzone były w stosunku stechiometrycznym liganda do prekursora okso równym 1:1 i 2:1 w różnych rozpuszczalnikach (w acetonie, acetonitrylu, chloroformie, dichlorometanie i tetrahydrofuranie) zarówno w temperaturze pokojowej jak i poprzez gotowanie pod chłodnicą zwrotną, celem sprawdzenia możliwości otrzymania oksokompleksów renu(V) jedno- i dwupodstawionych ligandem chelatowym oraz określenia wpływu warunków prowadzenia reakcji na rodzaj produktu. W początkowym okresie realizacji pracy doktorskiej były stosowane wszystkie cztery związki typu $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$, to jest $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ReOCl}_3(\text{AsPh}_3)_2]$ i $[\text{ReOBr}_3(\text{AsPh}_3)_2]$. Jednakże, ze względu na fakt, że nie obserwowano wyraźnych różnic w przebiegu reakcji z udziałem tych prekursorów, a właściwości strukturalne i spektroskopowe otrzymywanych kompleksów renu w niewielkim stopniu zależały od rodzaju jonu halogenkowego i liganda EPh_3 ograniczono się do stosowania tylko jednego z nich, a mianowicie $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Dla przejrzystości, w pracy doktorskiej zostały więc omówione jedynie kompleksy otrzymane w reakcjach z udziałem $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$. Jako ligandy N,O-donorowe były stosowane następujące związki N-heterocykliczne: 2-(hydroksymetylo)benzimidazol, 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol, 2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazol, 2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazol, 1-(hydroksymetylo)benzotriazol, 2-(2-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazol, kwas pirydyno-2-karboksylowy, kwas pirydyno-2,5-dwukarboksylowy, kwas chinolino-2-karboksylowy, kwas 4-metoksychinolino-2-karboksylowy, kwas chinolino-8-karboksylowy, kwas izochinolino-1-karboksylowy, kwas benzimidazolo-2-karboksylowy i kwas indazolo-3-karboksylowy. Wzory strukturalne tych ligandów zostały zebrane w tabeli 6.1. Ze względu na typ donorowego atomu tlenu możemy je podzielić zasadniczo na trzy grupy: z alkoholową grupą hydroksylową, z fenolową grupą hydroksylową oraz z grupą karboksylową. Donorowe atomy

azotu pochodzą od różnych pierścieni N-heterocyklicznych: benzimidazolu, benzoksazolu, benzotiazolu, benzotriazolu, indazolu, pirydyny, chinoliny i izochinoliny.

Tabela 6.1. Wzory strukturalne ligandów N,O-donorowych.

1) N,O-donorowe ligandy zawierające alkoholową grupę hydroksylową	
	
2-(hydroksymetylo)benzimidazol (Hhmbi)	1-hydroksymetylobenzotriazol (Hhmbt)
2) N,O-donorowe ligandy zawierające fenolową grupę hydroksylową	
	
2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol (Hhpbi)	2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazol (Hhpbo)
	
2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazol (Hhpbt)	2-(2-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazol (Hhmpbt)
3) N,O-donorowe ligandy zawierające grupę karboksylową	
	
kwas pirydyno-2-karboksylowy (2-pic)	kwas pirydyno-2,5-dwukarboksylowy (2,5-dipic)
	
kwas chinolino-2-karboksylowy (2-quin)	kwas 4-metoksychinolino-2-karboksylowy (4-OMe-2-quin)

	
kwas chinolino-8-karboksylowy (8-quin)	kwas izochinolino-1-karboksylowy (1-isoquin)
	
kwas benzimidazolo-2-karboksylowy (2-bim)	kwas indazolo-3-karboksylowy (3-ind)

Badania pokazały, że reakcje N,O-donorowych ligandów z $[\text{ReOX}_3(\text{EPH}_3)_2]$ zwykle przebiegają z dużymi wydajnościami, prowadząc najczęściej do jednego produktu, a przebieg tych reakcji rzadko zależy od stosunku stechiometrycznego liganda do prekursora okso oraz rodzaju rozpuszczalnika i temperatury.

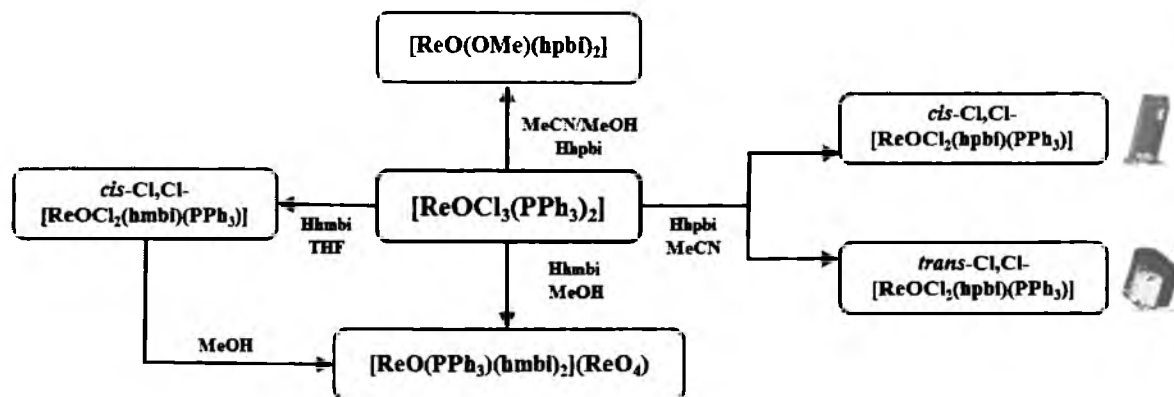
Większość N,O-donorowych ligandów reaguje z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zgodnie z następującym równaniem reakcji:



Ten typ reakcji został potwierdzony dla 2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazolu, 2-(2-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazolu, kwasu pirydyno-2-karboksylowego, kwasu pirydyno-2,5-dwukarboksylowego, kwasu chinolino-2-karboksylowego, kwasu 4-metoksychinolino-2-karboksylowego, kwasu izochinolino-1-karboksylowego, kwasu benzimidazolo-2-karboksylowego i kwasu indazolo-3-karboksylowego. Kompleksy $\text{cis-Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z anionowymi formami 2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazolu, 2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazolu, kwasu chinolino-2-karboksylowego, kwasu pirydyno-2-karboksylowego i kwasu pirydyno-2,5-dwukarboksylowego nie zostały uwzględnione w niniejszej dysertacji, jako, że zostały wcześniej otrzymane i opisane w literaturze przez A. Pombeiro [152] i B. Machurę [157,158,164]. Dla tych ligandów otrzymano i zbadano jedynie dwupodstawione oksokompleksy renu(V) typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$).

Dla ligandów opartych na pierścieniu benzimidazolowym, a mianowicie dla 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolu i 2-hydroksymetylobenzimidazolu zaobserwowano

wyraźne różnice w przebiegu reakcji z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika (rysunek 6.1).



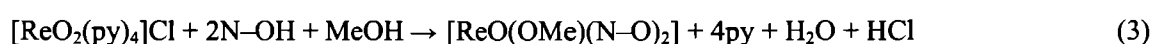
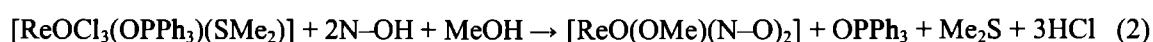
Rysunek 6.1. Reaktywność $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ wobec 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolu i 2-hydroksymetylobenzimidazolu.

W reakcji $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolem w mieszaninie rozpuszczalników acetonitrylu/metanol został wyizolowany dwupodstawiony oksokompleks renu(V) $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbfi})_2]$ i to zarówno dla stosunku stechiometrycznego liganda do okso prekursora 1:1 jak i 2:1. Natomiast reakcja $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z Hhpbfi w acetonitrylu prowadziła do mieszaniny jednopodstawionych izomerów *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ (produkt główny) i *trans*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ (produkt uboczny). Z analizy danych literaturowych i badań własnych wynika, że wśród połączeń typu $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ dominują izomery z jonami chlorkowymi ułożonymi *cis* względem siebie. Jedynie dla kilku układów typu $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, a mianowicie z anionową formą 8-hydroksychinoliny, N-metylosalicylidenoiminy, N-fenylosalicylidenoiminy został otrzymany izomer *trans*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ [141], a w przypadku 2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazolu mieszanina izomerów *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i *trans*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ [164]. Podobnie jak w przypadku 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolu dominującą formą wśród wyżej wymienionych kompleksów był izomer *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

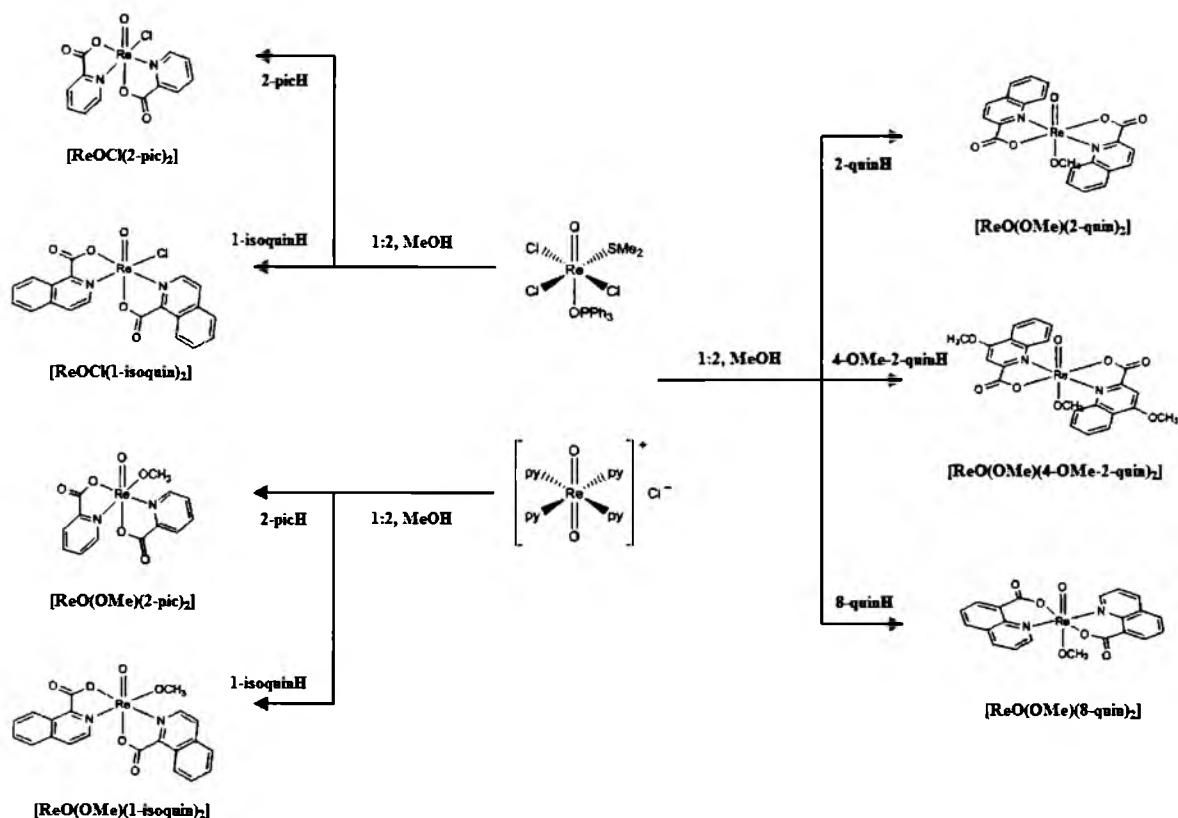
Z kolei, 2-(hydroksymetylo)benzimidazol reaguje z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ w tetrahydrofuranie dając tylko izomer *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$, podczas gdy produktem tej samej reakcji w metanolu jest $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Kompleks *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$ jest trwały tylko w stanie stałym, a w roztworze metanolowym następuje jego częściowe utlenienie i powstaje dwupodstawiony kompleks $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Mechanizm powstawania jonu ReO_4^- nie jest dokładnie znany, chociaż tworzenie się jonu renianowego(VII) jest dobrze udokumentowane w chemii koordynacyjnej renu. Przypuszcza się, że jon ReO_4^- jest produktem procesów utlenienia

i hydrolizy zachodzących w obecności wody. Nie udało się natomiast otrzymać oksokompleksu renu(V) $[\text{ReOCl}_2(\text{hmbt})(\text{PPh}_3)_2]$ z 1-hydroksymetylobenzotriazolem. Reakcja Hhmbt z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ prowadziła do wcześniej otrzymanego przez B. Machurę dwurdzeniowego kompleksu $[\{\text{ReOCl}(\text{PPh}_3)\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-bt})_2]$ [202]. Rozpad 1-hydroksymetylobenzotriazolu nie jest zaskakujący. Był obserwowany również przez innych autorów, na przykład w reakcji chloranu(VII) srebra AgClO_4 z 1-hydroksymetylobenzotriazolem prowadzącej do $[\text{Ag}_2(\text{bta})_2(\text{hmbta})_2](\text{ClO}_4)_2$ [203].

Dwupodstawione oksokompleksy renu(V) typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) zostały otrzymane przy zastosowaniu $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i/lub $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$.



Wybór prekursora okso, jak pokazały moje badania, jest bardzo ważny w syntezie kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$). W przypadku kwasu chinolino-2-karboksylowego, kwasu 4-metoksychinolino-2-karboksylowego, kwasu chinolino-8-karboksylowego, kwasu pirydyno-2-karboksylowego i kwasu izochinolino-1-karboksylowego udało się otrzymać pożądane połączenia przy zastosowaniu zarówno $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ jak i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ (rysunek 6.2). Dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ stwierdzono jednak wyraźnie mniejszą wydajność w syntezach z użyciem prekursora $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$.



Rysunek 6.2. Kompleksy typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$)

otrzymane przy zastosowaniu zarówno $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ jak i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$.

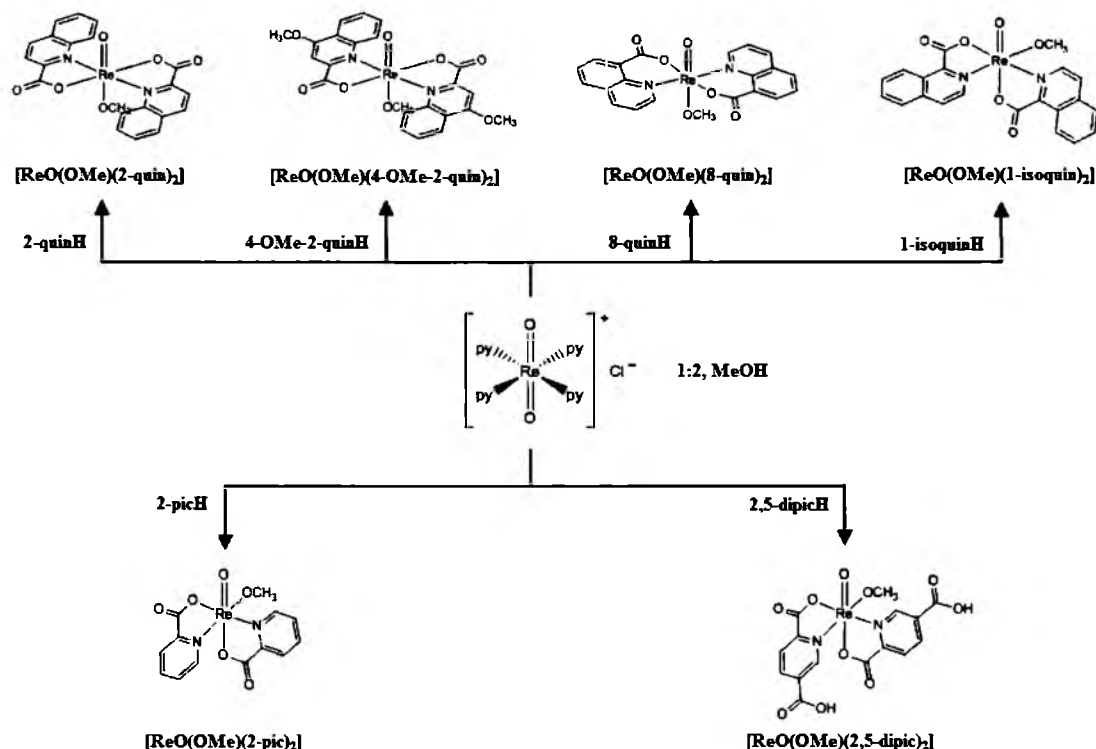
Pozostałe kompleksy $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ zostały otrzymane przy zastosowaniu tylko jednego z podanych wyjściowych kompleksów $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ lub $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$.

Wyjątkowo atrakcyjnym prekursorem w syntezie $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ okazał się dioksokompleks renu(V) – $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$. Metoda syntezy oparta na $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ dawała możliwość otrzymania $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ z dużą wydajnością, a jej dodatkowymi zaletami były stosunkowo krótki czas reakcji (1–2 h) oraz wytrącanie się produktu $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ w formie krystalicznej z mieszaniny reakcyjnej, co dawało możliwość łatwego wydzielenia produktu poprzez proste odsączenie.

Związek $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ nie był wcześniej dotąd stosowany jako prekursor w syntezie oksokompleksów renu(V) z ligandami N,O-donorowymi, jak również był bardzo rzadko używany do syntezy innych związków renu(V). Udało mi się znaleźć tylko jedno doniesienie literaturowe dotyczące syntezy oksokompleksu renu(V) z dwoma N,N-donorowymi ligandami chelatowymi. Był to związek $[\text{ReO}(\text{Hapb})(\text{apb})]$ i został otrzymany przez T. Gerbera w roku 2008. Reakcja $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ z 2-(2-aminofenyl)-1-benzimidazolem była

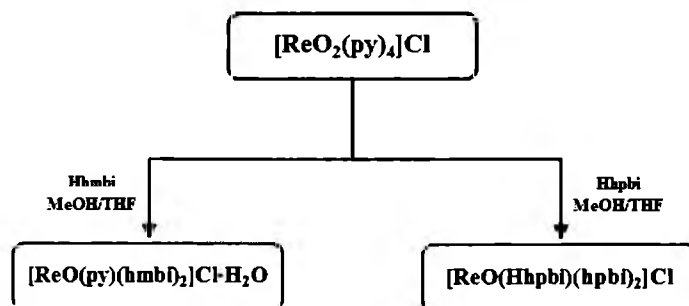
przewodzona w stosunku stechiometrycznym prekursora do liganda 1:2 we wrzącym etanolu [204].

W reakcji z udziałem $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ otrzymałem następujące kompleksy typu $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N}-\text{O})_2]$: $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{Re}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$, $[\text{Re}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$, $[\text{Re}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$, a reakcje były prowadzone w metanolu lub w mieszaninie metanolu i tetrahydrofuranu (rysunek 6.3).



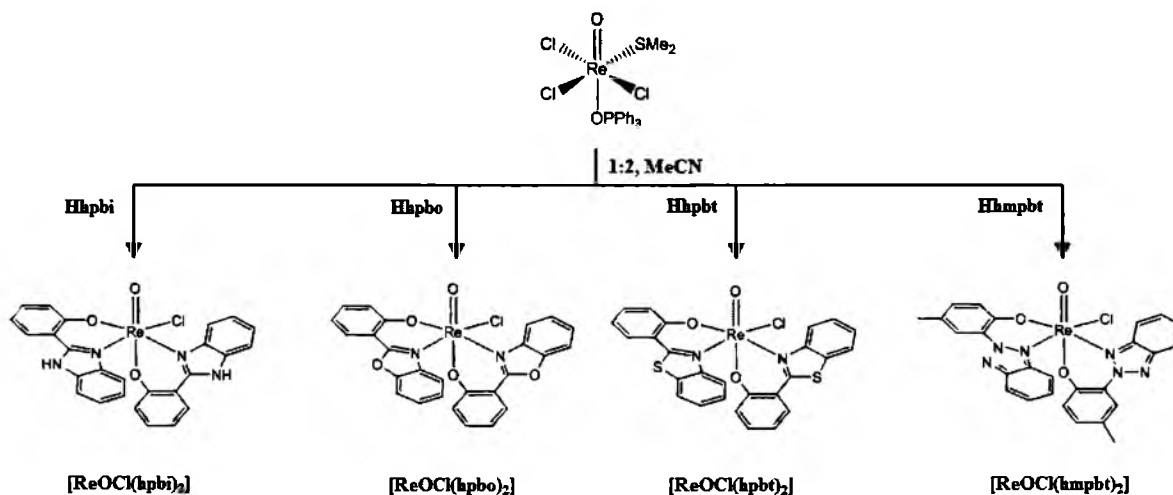
Rysunek 6.3. Kompleksy typu $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N}-\text{O})_2]$ otrzymane z udziałem prekursora $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$.

Niestety reakcje $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ z pozostałymi N,O-donorowymi ligandami prowadziły do nierozpuszczalnych osadów co uniemożliwiało identyfikację otrzymanych związków, lub dawały produkty innego typu, jak w przypadku 2-hydroksymetylobenzimidazolu i 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu. Reakcje $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ z Hhmbi i Hhpbi w stosunku stechiometrycznym prekursora do liganda równym 1:2 prowadziły do otrzymania nieoczekiwanych produktów – $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$ (rysunek 6.4).



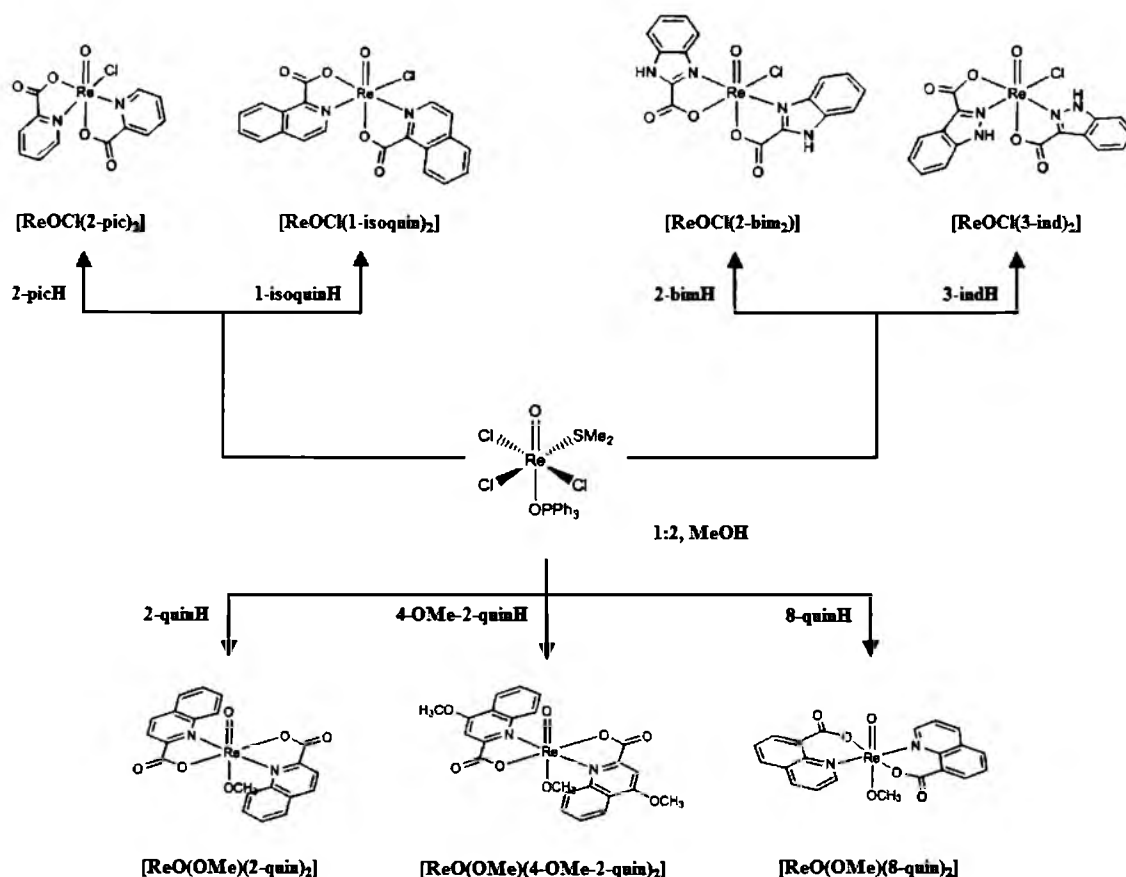
Rysunek 6.4. Reaktywność 2-(hydroksymetylo)benzimidazolu i 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolu wobec $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$

Kompleks $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ okazał się wyjątkowo dobrym prekursorem w syntezie dwupodstawionych kompleksów $[\text{ReOCl}(\text{N}-\text{O})_2]$ z ligandami N,O-donorowymi zawierającymi fenolową grupę hydroksylową, to jest z 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazolem, 2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazolem, 2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazolem i 2-(2-hydroksy-5-metylofenylo)benzotriazolem (rysunek 6.5).



Rysunek 6.5. Kompleksy typu $[\text{ReOCl}(\text{N}-\text{O})_2]$ z N-heterocyklicznymi ligandami z fenolową grupą hydroksylową otrzymane z udziałem prekursora $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$.

Prekursor ten dawał również możliwość otrzymania niektórych kompleksów $[\text{ReOCl}(\text{N}-\text{O})_2]$ z kwasami karboksylowymi – kwasem chinolino-2-karboksylowym, 4-metoksychinolino-2-karboksylowym, chinolino-8-karboksylowym, izochinolino-1-karboksylowym, pirydyno-2-karboksylowym, benzimidazolo-2-karboksylowym i indazolo-3-karboksylowym (rysunek 6.6). Najwyższe wydajności przy zastosowaniu tego prekursora stwierdzono w przypadku prowadzenia syntezy w rozpuszczalnikach polarnych: metanolu, acetonitrylu, tetrahydrofuranie lub w ich mieszaninie.



Rysunek 6.6. Kompleksy typu $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})_2]$ z N-heterocyklicznymi ligandami z grupą karboksylową otrzymane z udziałem prekursora $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$.

Wszystkie kompleksy z wyjątkiem $[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$ są trwałe na powietrzu, zarówno w stanie stałym i jak w roztworze.

Kompleksy $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$ wykazują umiarkowaną rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych, niepolarnych, a także w DMSO. $[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ rozpuszczają się w chloroformie i chlorku metylenu, ale po kilku minutach wytrącają się. Natomiast w DMSO są nietrwałe. Kompleksy $[\text{ReO(OMe)(N-O)}_2]$ rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych THF, chloroformie i chlorku metylenu, są słabo rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych takich jak, acetonitryl, aceton, metanol i etanol, natomiast w DMSO są nierozpuszczalne.

6.2. Charakterystyka spektroskopowa kompleksów renu(V)

6.2.1. Spektroskopia IR

Widma IR otrzymanych kompleksów potwierdzają obecność w sferze koordynacji kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ terminalnego liganda okso, N,O-donorowego liganda chelatowego oraz cząsteczki PPh_3 , a w przypadku związków $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ – obecność terminalnego liganda okso, liganda metokso i N,O-donorowego liganda chelatowego.

Położenia charakterystycznych pasm drgań w widmach IR kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4)\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hpbi})]\text{Cl}$ zestawiono w tabeli 6.2.

We wszystkich otrzymanych kompleksach występuje jedno pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{ReO})$. Leży ono w zakresie $949\text{--}997\text{ cm}^{-1}$, co wskazuje na obecność w tych związkach wiązania potrójnego ren–tlen terminalny i pozostaje w dobrej zgodności z danymi strukturalnymi (rozdział 6.3).

Dla kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ zauważa się pewne różnice w położeniu pasma $\nu(\text{ReO})$ w zależności od rodzaju liganda N,O-donorowego. Absorpcja drgań rozciągających ren–ligand okso dla kompleksów zawierających w sferze koordynacji ligandy z alkoholową i fenolową grupą hydroksylową zachodzi przy $960\text{--}968\text{ cm}^{-1}$. Natomiast w przypadku związków $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi pasma $\nu(\text{ReO})$ leżą przy wyższych częstotliwościach drgań ($980\text{--}984\text{ cm}^{-1}$).

W grupie kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi zauważa się różnice w położeniu pasma $\nu(\text{Re=O})$ pomiędzy związkami $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ a kompleksami zawierającymi ligandy oparte na pierścieniu pirydynowym, izochinolinowym, indazolowym i benzimidazolowym. Absorpcja dla drgań rozciągających $\nu(\text{ReO})$ w kompleksach $[\text{ReOX}(1\text{-isoquin})_2]$, $[\text{ReOX}(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ zachodzi w zakresie $973\text{--}997\text{ cm}^{-1}$. Natomiast dla związków Re(V) z pochodnymi kwasów chinolinowych obserwuje się batochromowe przesunięcie pasma $\nu(\text{ReO})$ ($949\text{--}955\text{ cm}^{-1}$). Przesunięcie $\nu(\text{ReO})$ w kierunku mniejszych częstotliwości wskazuje na osłabienie wiązania Re-O_t i sugeruje występowanie w tej grupie kompleksów ugrupowania liniowego $\{\text{O}=\text{Re}-\text{OCH}_3\}^{2+}$. W ugrupowaniu liniowym $\{\text{O}=\text{Re}-\text{OCH}_3\}^{2+}$ ligand metokso współzawodniczy z ligandem okso o niezajęte orbitale d_π metalu, w efekcie czego następuje delokalizacja gęstości elektronowej i osłabienie wiązania Re-O_t .

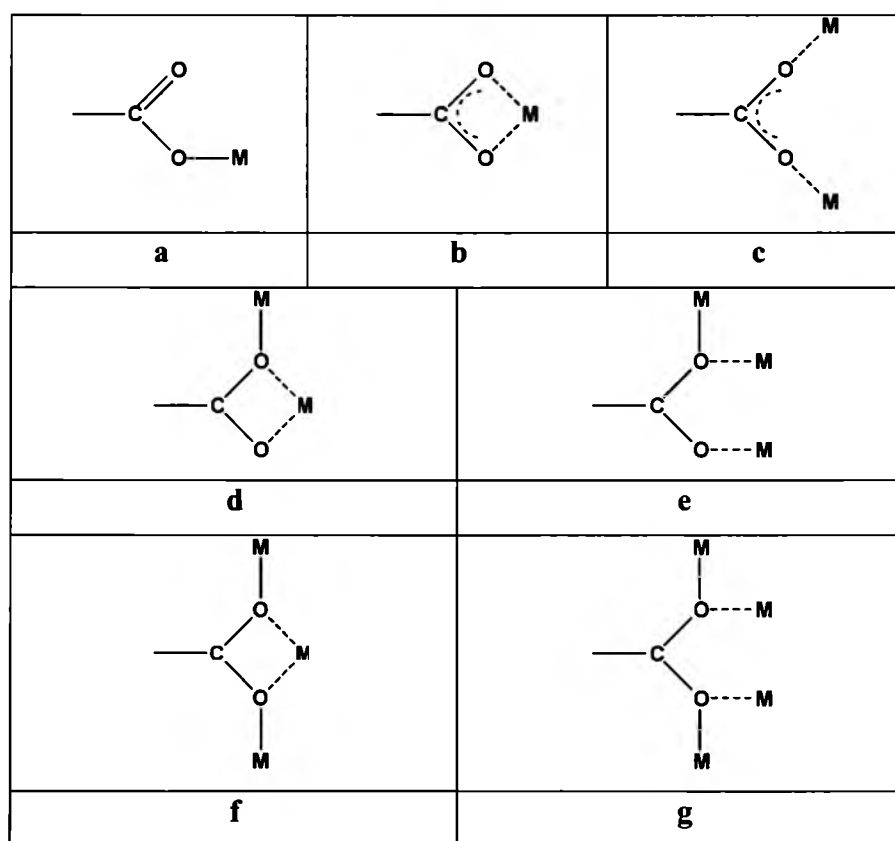
Tabela 6.2. Położenia wybranych pasm drgań w widmach IR oksokompleksów renu(V)
 $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ (X = Cl, OMe), $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hpbi})]\text{Cl}$

Oksokompleks renu(V)	$\nu(\text{Re}-\text{OMe})$	$\nu(\text{Re}=\text{O})$	PPh_3		$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	$\nu(\text{N}-\text{H})$
			$\nu(\text{P}-\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$				
$[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$								
$[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$	–	960	1097	1434, 1480	–	1618, 1596, 1571, 1549, 1504	–	3111
$[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$	–	962	1095	1436, 1486	–	1620, 1603, 1568, 1535	–	3249
$[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$	–	968	1096	1436, 1484	–	1622, 1602, 1571, 1536	–	3211
$[\text{ReOCl}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	–	966	1095	1435, 1482	–	1609, 1569, 1505, 1499	–	–
$[\text{ReOCl}_2(4\text{-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)]$	–	986	1091	1435, 1480	1395, 1360	1613, 1589, 1565, 1523	1701	–
$[\text{ReOCl}_2(1\text{-isoquin})(\text{PPh}_3)]$	–	986	1092	1435, 1481	1277, 1235	1619, 1589, 1572, 1552	1700	–
$[\text{ReOCl}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)]$	–	994	1097	1435, 1482	1390, 1373	1625, 1594, 1574, 1538	1702	3056
$[\text{ReOCl}_2(3\text{-ind})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{OPPh}_3$	–	980	1094	1437, 1483	1395, 1358	1635, 1586, 1520	1699	3055
$[\text{ReOCl}_2(3\text{-ind})(\text{PPh}_3)]$	–	983			1391, 1356	1585, 1523	1664	3197
$[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2] (\text{X} = \text{Cl, OMe})$								
$[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$		955	–	–	–	1624, 1603, 1564, 1541	–	3228
$[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2] \cdot \text{THF}$	–	960	–	–	–	1622, 1603, 1578, 1538	–	3190
$[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$	–	958	–	–	–	1607, 1567, 1535	–	–
$[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	–	960	–	–	–	1599, 1557	–	–
$[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$	–	957	–	–	–	1612, 1572, 1504, 1493	–	–
$[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$	512, 500	955	–	–	1323	1617, 1595, 1569, 1515	1683	–
$[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$	506	949	–	–	1392, 1367	1615, 1588, 1570, 1520	1683	–
$[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$	498	949	–	–	1322, 1292	1591, 1573, 1513	1638	–
$[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$	505	973	–	–	1278, 1235	1618, 1589	1713, 1676	–
$[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	–	986	–	–	1276, 1235	1618, 1589, 1552	1717, 1695	–
$[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$	573	984	–	–	1317, 1287	1609	1712, 1676	–
$[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$	–	984	–	–	1317, 1287	1609, 1570	1712, 1669	–
$[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	570	980	–	–	1299, 1289	1565	1716, 1685	–
$[\text{ReOCl}(2\text{-bim})]$	–	997	–	–	1320, 1285	1591, 1555	1725, 1670	3027
$[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	–	990	–	–	1388, 1366	1630, 1583	1725, 1685	3109
$[\text{ReO}(\text{N}-\text{O})_2(\text{X})]\text{Y} (\text{X} = \text{PPh}_3, \text{py, Hhpb}; \text{Y} = \text{Cl, ReO}_4)$								
$[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	–	947, 922, 909, 893,	1097	1434, 1480	–	1618, 1598, 1542, 1506	–	3122
$[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	954	–	–	–	1621, 1565	–	3270
$[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpb})]\text{Cl}$	–	955	–	–	–	1624, 1602, 1564, 1539	–	3447

Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{ReO})$ w grupie kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) z ligandami z fenolową grupą hydroksylową oraz w związkach $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hpbi})]\text{Cl}$ zawierających w sferze koordynacji ligandy z alkoholową i fenolową grupą hydroksylową są położone w zakresie $947\text{--}960\text{ cm}^{-1}$.

Obecność grupy karboksylowej w sferze koordynacji kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ potwierdzają pasma absorpcyjne w zakresie $1638\text{--}1725$ i $1235\text{--}1395\text{ cm}^{-1}$ (tabela 6.2), które przypisuje się odpowiednio asymetrycznym $\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}}$ i symetrycznym $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$ drganiom rozciągającym grupy karboksylanowej.

Grupa karboksylanowa może koordynować do atomu centralnego na kilka sposobów (rysunek 6.7). Jako ligand końcowy może wiązać się z jonem metalu poprzez jeden (a) lub dwa atomy tlenu (b). Z kolei, pełniąc funkcje liganda mostkowego może wiązać dwa (d i c), trzy (e i f) lub cztery atomy metali (g).



Rysunek 6.7. Sposoby koordynacji grupy karboksylanowej.

Analiza widm IR kompleksów metali z kwasami karboksylowymi jest pomocna przy określaniu sposobu koordynacji $\text{M-O}(\text{CO})$. Częstość asymetrycznych drgań rozciągających

grupy COO^- , a w mniejszym stopniu częstość drgań symetrycznych zależą od promienia i elektroujemności centralnego atomu metalu, a także struktury elektronowej, symetrii i charakteru wiązania $\text{M}-\text{O}(\text{CO})$. W kompleksach, w których grupa COO^- jest monodentna rośnie częstość asymetrycznych drgań rozciągających grupy COO^- i maleje częstość drgań symetrycznych, a zatem następuje rozsuniecie pasm, czyli $\Delta\nu = \nu_{\text{asym}} - \nu_{\text{sym}}$ rośnie. W kompleksach z grupą COO^- bidentną chelatującą lub mostkującą obydwie pasma przesuwają się w tym samym kierunku, tzn. albo w kierunku większych, albo mniejszych częstości drgań zależnie od atomu centralnego. Na podstawie położenia asymetrycznych i symetrycznych pasm drgań rozciągających grupy COO^- i ich rozsunęcia ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$) można ocenić sposób koordynacji grupy karboksylanowej z jonem centralnym. Według kryteriów spektroskopowych przyjmuje się, że jeżeli grupa COO^- jest monodentna, to $\Delta\nu$ ma dużą wartość, a jeżeli grupa COO^- jest bidentna, to $\Delta\nu$ ma znacznie mniejszą wartość [205,206]. Wyniki uzyskane metodą analizy widm IR dla kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ sugerują, że grupa karboksylanowa koordynuje do jonu centralnego w sposób monodentny ($\Delta\nu > 300 \text{ cm}^{-1}$).

Obecność N-heterocyklicznych ligandów w sferze koordynacyjnej wszystkich kompleksów potwierdzają pasma absorpcyjne w rejonie $1513\text{--}1635 \text{ cm}^{-1}$, które przypisuje się drganiom rozciągającym $\nu(\text{C}=\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{N})$.

W widmach IR kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ z ligandami opartymi na pierścieniach indazolowym i benzimidazolowym obserwuje się również pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{N}-\text{H})$ w zakresie $3027\text{--}3447 \text{ cm}^{-1}$.

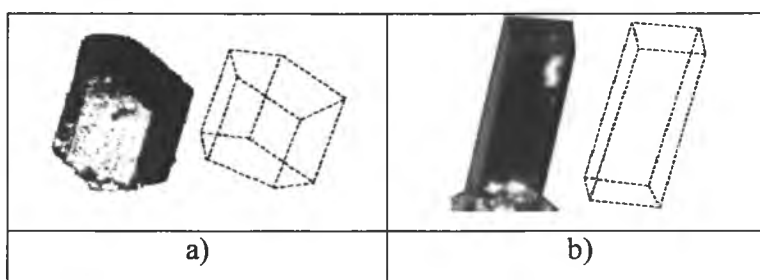
Obecność cząsteczki trifenylofosfiny w sferze koordynacyjnej kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReO}(\text{PPh}_3)(\text{hmbi})_2]\text{ReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ potwierdzają pasma drgań rozciągających $\nu(\text{P}-\text{C})$ i $\nu(\text{C}=\text{C})$ leżące odpowiednio w przedziałach $1091\text{--}1097$ oraz $1434\text{--}1437$ i $1480\text{--}1486 \text{ cm}^{-1}$.

6.2.2. Spektroskopia NMR

Widma ^1H NMR kompleksów renu(V), za wyjątkiem $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ potwierdzają występowanie tylko jednego izomeru w roztworze.

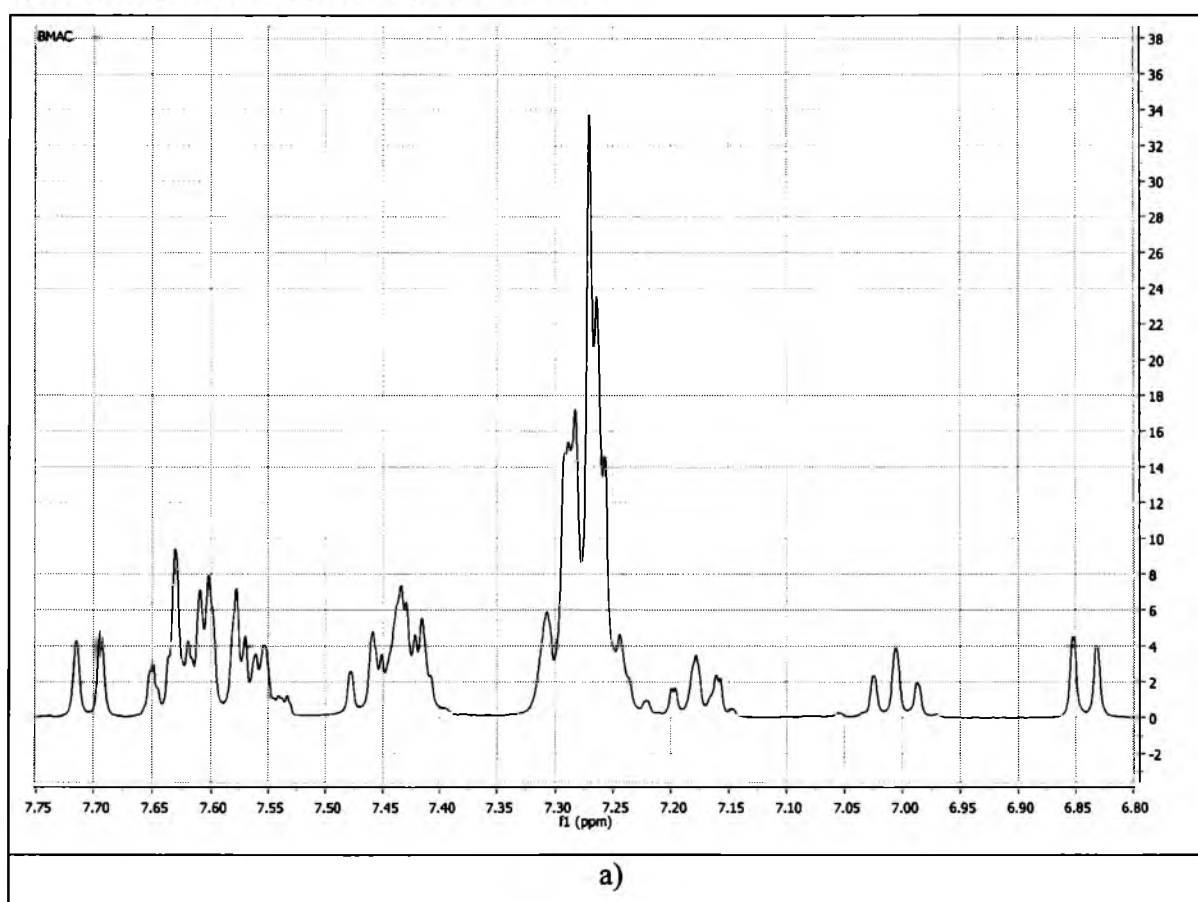
W reakcji $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ z 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem została otrzymana mieszanina izomerów *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ i *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$. Związki te krystalizują w różnych grupach przestrzennych; *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ w grupie przestrzennej *P*-1 układu trójskośnego, zaś *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ w grupie przestrzennej *Pbca* układu rombowego; i różnią się wyraźnie

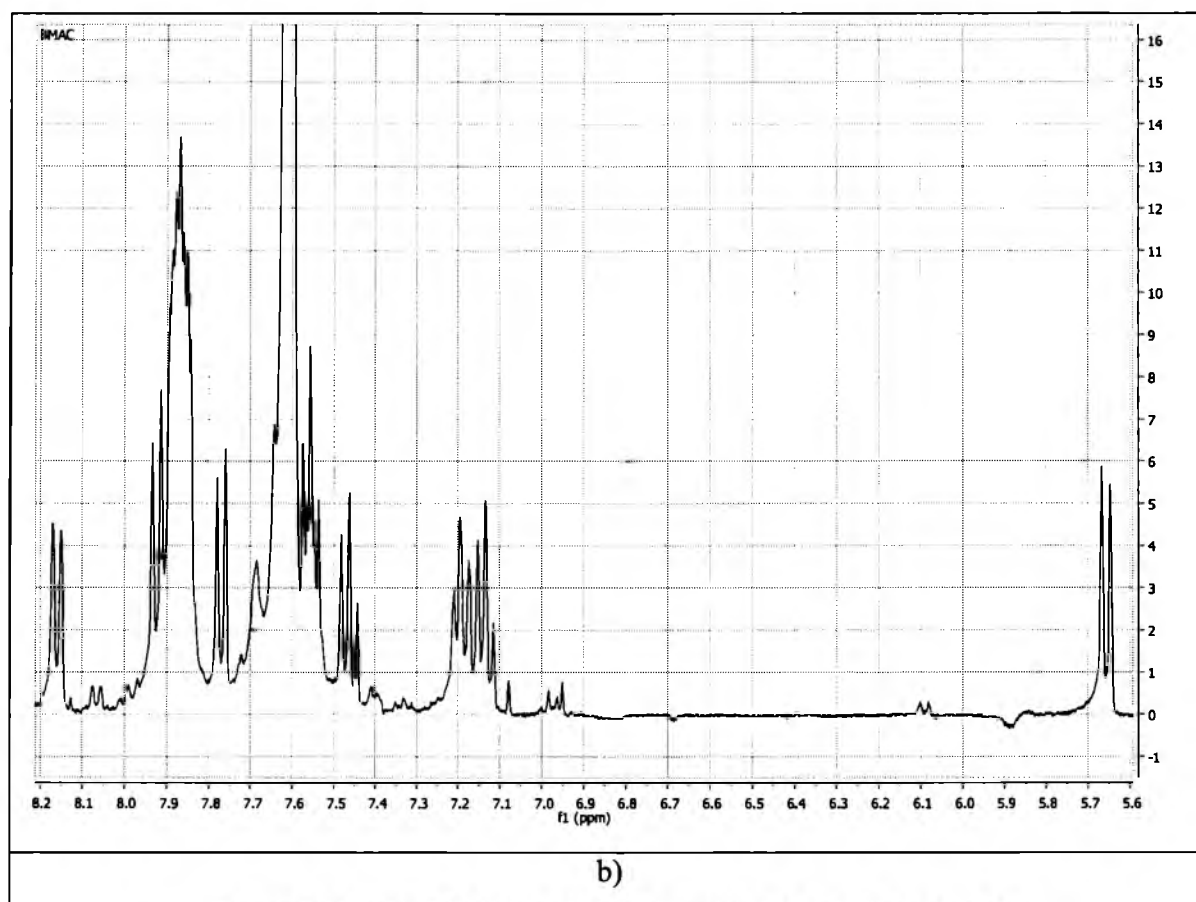
pokrojem kryształu (rysunek 6.8), dzięki czemu możliwym było ich rozdzielenie pod mikroskopem. Dominującą formą był izomer *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)], który stanowił 90%. Ze względu na różną rozpuszczalność izomerów *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i *trans*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] w acetonitrylu istnieje także możliwość ich rozdzielenia na drodze krystalizacji frakcjonowanej.



Rysunek 6.8. Morfologia i pokrój kryształów izomerów kompleksu [ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)]
(a) *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i (b) *trans*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)].

Widma ¹H NMR izomerów *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i *trans*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] prezentuje rysunek 6.9.





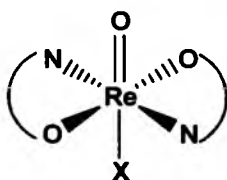
Rysunek 6.9. Widma ^1H NMR izomerów kompleksu $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$
(a) *cis*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ i (b) *trans*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$.

Widma ^1H NMR izomerów kompleksu $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ wyraźnie różnią się. Proton N–H pierścienia imidazolowego izomeru *trans*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ (14.03 ppm) jest silniej odsłaniany w porównaniu z protonem N–H izomeru *cis*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ (13.58 ppm). W widmach ^1H NMR obydwu izomerów protony trifenylofosfiny pojawiają się jako dwa multiplety – odpowiadające pięciu i dziesięciu protonom, przy czym obserwuje się wyraźne różnice w położeniu tych multipletów pomiędzy formami izomerycznymi kompleksu $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$. Protony trifenylofosfiny izomeru *trans*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ dają multiplety w zakresach 7.88–7.74 (5H) i 7.64–7.52 (10H) ppm, natomiast multiplety protonów PPh_3 izomeru *cis*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ leżą w zakresach 7.66–7.52 (5H) i 7.31–7.19 (10H). Protony N,O-donorowego liganda izomeru *trans*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ dają w widmie ^1H NMR siedem sygnałów: 4 dublety przy 8.11 (1H), 7.89 (1H), 7.68 (1H) i 5.76 (1H) ppm, 2 tryplety przy 7.51 (1H) i 7.43 (1H) ppm oraz 1 multiplet przy 7.18–7.10 (m, 2H) ppm, natomiast protony N,O-donorowego liganda izomeru *cis*- $\text{Cl}_2\text{Cl}-[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ dają w widmie ^1H NMR pięć sygnałów: dwa dublety przy 7.72 (1H) i 6.80 (1H) ppm, dwa tryplety przy 7.03 (1H)

i 6.96 (1H) ppm oraz multiplet przy 7.48–7.38 (4H). Pomimo występowania wyraźnych różnic w widmach ^1H NMR form izomerycznych kompleksu $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ to jednoznaczne określenie sposobu rozmieszczenia ligandów w sferze koordynacyjnej w oparciu o widma ^1H NMR wydają się być niemożliwym.

W widmach ^1H NMR związków kompleksowych renu(V) *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ występują sygnały pochodzące od protonów N–O-donorowego liganda chelatowego oraz protonów cząsteczki trifenylfosfiny. Sygnały pochodzące od protonów cząsteczki trifenylfosfiny pojawiają się w widmach ^1H NMR związków *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ jako dwa multiplety w zakresach 7.19–7.43 i 7.35–7.66 ppm. Dla kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ sygnały protonów N–O-donorowego liganda chelatowego są częściowo zakrywane przez multiplety trifenylfosfiny. Koordynacja trifenylfosfiny do centralnego atomu Re(V) w kompleksach $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ potwierdzona została dodatkowo w oparciu o magnetyczny rezonans jądrowy fosforu $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR. W widmach $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR badanych związków $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ obserwuje się pojedynczy sygnał w zakresie odpowiadającym koordynacji cząsteczki trifenylfosfiny do centralnego atomu Re(V).

W widmach ^1H i ^{13}C NMR kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ pojawia się tylko jeden zestaw sygnałów pochodzących od protonów i atomów węgla ligandów chelatowych, co wskazuje na obecność w sferze koordynacyjnej Re(V) tych kompleksów dwóch chemicznie równoważnych ligandów N,O-donorowych. Sugeruje to występowanie tych związków w formie izomeru (z dwoma ligandami chelatowymi w płaszczyźnie ekwatorialnej) przedstawionego na rysunku 6.10.



Rysunek 6.10. Izomer kompleksu $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ z dwoma ligandami chelatowymi w płaszczyźnie ekwatorialnej

W widmach ^1H i ^{13}C NMR pozostałych kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$, obserwuje się dwa zestawy sygnałów, co wyklucza występowanie tych połączeń w formie izomeru przedstawionego na rysunku 6.10 i wskazuje na niższą symetrię tych układów.

W widmach ^1H NMR sygnały pochodzące od protonów aromatycznych N-heterocyklicznych ligandów kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$

pojawiają się w zakresie 5.95–10.05 ppm. Sygnały w przedziale 4.40–1.00 ppm przypisuje się protonom pochodzącym od liganda metokso, od podstawników na ligandach chelatowych – metylowego (Hhmpbt) i metokso (4-OMe-2-quin) lub od cząsteczek rozpuszczalników (acetonitrylu, metanolu, tetrahydrofuranu i wody) w sieci krystalicznej.

W widmach ^1H NMR kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ zawierających w sferze koordynacji ligandy oparte na pierścieniu benzimidazolowym i indazolowym w zakresie 11.32–15.60 ppm pojawiają się sygnały pochodzące od protonów N–H.

6.2.3. Spektrometria mas

W przypadku kompleksów renu(V) ze względu na ich masy rzędu 480–870 Da, w celu zarejestrowania piku molekularnego stosuje się łagodne metody jonizacji takie jak elektrorozpylanie (ESI, ang. *electrospray ionization*), bombardowanie szybkimi atomami (FAB, ang. *fast-atom bombardment*) lub spektroskopię czasu przelotu z laserową desorpcją wspomaganą matrycą (MALDI, ang. *matrix assisted laser desorption ionisation*).

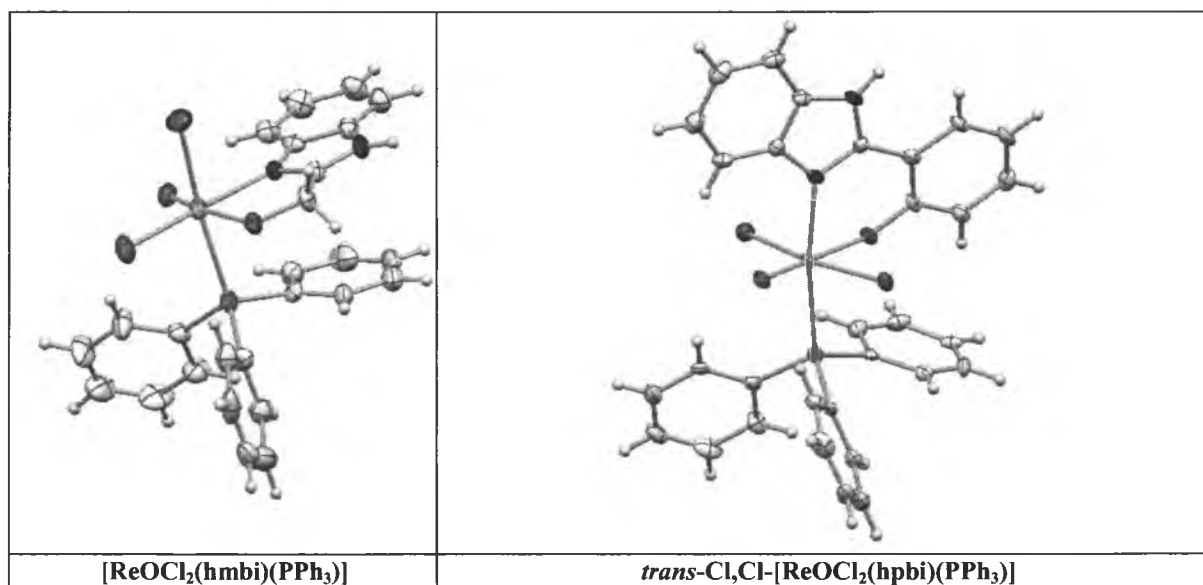
Do identyfikacji kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$ zastosowano jonizację przez elektrorozpylanie (ESI) i zarejestrowano piki pseudomolekularne w postaci adduktów z wodorem $[\text{M}+\text{H}]^+$, sodem $[\text{M}+\text{Na}]^+$, potasem $[\text{M}+\text{K}]^+$, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$. W przypadku niektórych związków w widmie masowym zaobserwowano również piki pochodzące od dimerów: $[2\text{M}+\text{H}]^+$, $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, $[2\text{M}+\text{K}]^+$, $[2\text{M}+\text{NH}_4]^+$. W widmach masowych kompleksów obserwuje się klastry zamiast pojedynczych pików ze względu na bogaty rozkład izotopowy renu przy czym pik o największej intensywności w klastrze nie zawsze zgadza się w sposób jednoznaczny z wartościami obliczonymi co wynika z braku izotopu dominującego oraz sumowaniem się serii pojedynczych pomiarów przez oprogramowanie komputerowe. Typowy rozpad kompleksów obejmuje oderwanie ligandów Cl, OMe, N–O, PPh_3 , częściowy rozpad N,O-donorowego liganda na przykład oderwanie podstawnika OMe od 4-OMe-2-quin, a bardzo rzadko oderwanie terminalnego liganda okso od kompleksu renu(V).

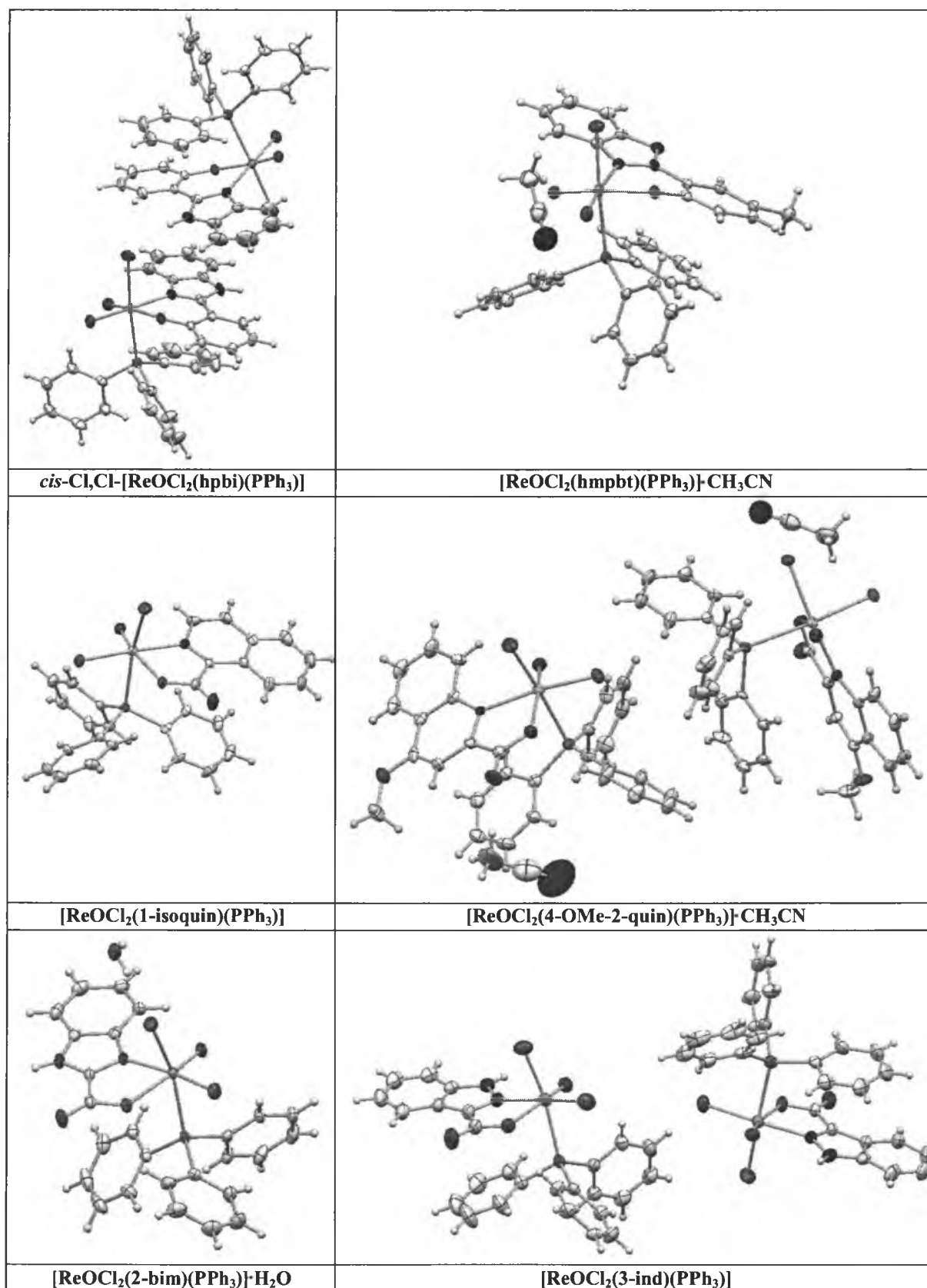
6.3. Charakterystyka strukturalna kompleksów renu(V)

W rezultacie przeprowadzonych badań nad reaktywnością N,O-donorowych ligandów chelatowych wobec wybranych kompleksów $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ zostało otrzymanych 7 związków typu $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, 15 związków typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$) oraz $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$. Struktura krystaliczna i molekularna tych kompleksów została potwierdzona w sposób jednoznaczny za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej.

6.3.1. Kompleksy $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$

Biorąc pod uwagę charakter donorowego atomu tlenu kompleksy $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ podzielono na 2 klasy – z alkoholową i fenolową grupą hydroksylową oraz z grupą karboksylową. Jednostki asymetryczne tych kompleksów prezentuje rysunek 6.11.





Rysunek 6.11. Jednostki asymetryczne kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z N,O-donorowymi ligandami chelatowymi.

Tylko kompleks $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ z 2-(2'-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolem wyizolowano w dwóch formach izomerycznych, *trans*- $\text{Cl}_2\text{Cl}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ i *cis*- $\text{Cl}_2\text{Cl}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$. Pozostałe otrzymane przeze mnie związki $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ wykazują typ izomerii *cis*- $\text{Cl}_2\text{Cl}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$. We wszystkich tych kompleksach atom centralny ma otoczenie pseudooktaedryczne, a N,O-donorowy ligand koordynuje w sposób chelatowy tworząc w przypadku ligandów zawierających fenolową grupę hydroksylową sześcioczłonowe pierścienie z atomem metalu, a dla ligandów zawierających grupę karboksylową – pięcioczłonowe. W pozycjach ekwatorialnych wszystkich kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ znajdują się dwa jony chlorkowe, atom azotu liganda chelatowego, a także atom fosforu trifenylfosfiny, natomiast pozycje aksjalne zajmują terminalny ligand okso i atom tlenu liganda chelatowego. Położenie atomu tlenu liganda chelatowego w pozycji *trans* względem liganda okso odpowiada najmniejszemu osłabieniu wiązania Re–O wynikającemu z efektu *trans* terminalnego liganda okso. We wszystkich kompleksach, za wyjątkiem *trans*- $\text{Cl}_2\text{Cl}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$, jony chlorkowe zajmują położenie *cis* względem siebie. W izomerze *trans*- $\text{Cl}_2\text{Cl}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ naprzeciw atomu azotu liganda chelatowego znajduje się atom fosforu cząsteczki PPh_3 , natomiast w izomerach *cis*- $\text{Cl}_2\text{Cl}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ atom azotu chelatowego liganda leży naprzeciwko jednego z jonów chlorkowych, a trifenylfosfina zajmuje położenie *trans* względem drugiego z jonów chlorkowych. We wszystkich kompleksach $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, zarówno *trans*- Cl_2Cl jak i *cis*- Cl_2Cl , cząsteczka PPh_3 będąca ligandem σ -donorowo/ π -akceptorowym przyjmuje pozycję *cis* w stosunku do liniowego ugrupowania $\text{O}_t\text{--Re--O}$. Umożliwia to przeniesienie gęstości elektronowej z niewiążącego orbitalu $5d_{xy}$ atomu centralnego na nieobsadzone antywiązące orbitale trifenylfosfiny, co dodatkowo stabilizuje ugrupowanie $\text{O}_t\text{--Re--O}$.

Parametry budowy strukturalnej kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ zostały zawarte w tabelach 6.3 i 6.4.

Tabela 6.3. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)].

Oksokompleks renu(V)	O=Re–O _A	O=Re–N _A	O=Re–Cl _A	O=Re–Cl _B	O=Re–P	O _A –Re–N _A
Izomer A						
[ReOCl ₂ (hpb _i)(PPh ₃)]	171.97(19)	94.5(2)	90.36(15)	99.06(15)	93.28(15)	81.10(19)
Izomer B						
[ReOCl ₂ (hmb _i)(PPh ₃)]	164.61(17)	90.88(18)	99.14(13)	103.54(14)	88.99(13)	75.02(15)
[ReOCl ₂ (hpb _i)(PPh ₃)]	167.36(10)	90.21(11)	98.07(8)	98.78(8)	85.17(8)	81.38(10)
	168.03(11)	91.26(11)	100.16(9)	99.45(8)	83.86(9)	81.80(10)
[ReOCl ₂ (hmpb _i)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	165.05(8)	88.54(8)	98.96(7)	100.30(6)	85.35(7)	80.34(8)
[ReOCl ₂ (4-OMe-2-quin)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	163.1(3)	94.0(3)	102.6(2)	103.6(2)	88.2(2)	74.2(2)
	164.0(3)	95.3(3)	102.3(2)	103.1(2)	88.2(2)	74.8(2)
[ReOCl ₂ (1-isoquin)(PPh ₃)]	158.55(17)	87.7(2)	105.73(15)	102.04(15)	93.73(15)	74.01(17)
[ReOCl ₂ (2-bim)(PPh ₃)]·H ₂ O	160.66(10)	90.33(11)	105.42(9)	103.43(8)	93.41(8)	73.63(10)
[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]·OPPh ₃	158.73(8)	88.00(9)	103.37(7)	106.55(7)	93.85(6)	73.09(7)
[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]	160.21(12)	89.66(12)	99.68(10)	108.11(10)	87.52(10)	72.50(10)
	160.13(13)	89.82(13)	102.69(11)	106.12(11)	92.04(11)	72.81(11)

Tabela 6.4. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)].

Oksokompleks renu(V)	Re=O	Re–O _A	Re–N _A	Re–Cl _A	Re–Cl _B	Re–P
Izomer A						
[ReOCl ₂ (hpbj)(PPh ₃)]	1.694(4)	1.940(4)	2.146(5)	2.4348(16)	2.3715(17)	2.4528(17)
Izomer B						
[ReOCl ₂ (hmbi)(PPh ₃)]	1.674(4)	1.977(4)	2.127(4)	2.4161(15)	2.3537(15)	2.4702(14)
[ReOCl ₂ (hpbj)(PPh ₃)]	1.688(2)	1.953(2)	2.120(3)	2.4070(10)	2.3701(9)	2.4619(9)
	1.680(2)	1.943(2)	2.134(3)	2.4035(10)	2.3647(9)	2.4670(10)
[ReOCl ₂ (hmpbt)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.6938(18)	1.9458(18)	2.155(2)	2.4019(7)	2.3409(6)	2.4839(7)
[ReOCl ₂ (4-OMe-2-quin)(PPh ₃)]·CH ₃ CN	1.660(6)	2.029(6)	2.180(7)	2.373(2)	2.335(2)	2.485(2)
	1.671(5)	2.043(5)	2.178(7)	2.383(2)	2.325(2)	2.479(2)
[ReOCl ₂ (1-isoquin)(PPh ₃)]	1.668(4)	2.032(4)	2.138(5)	2.3656(17)	2.3325(16)	2.4656(16)
[ReOCl ₂ (2-bim)(PPh ₃)]·H ₂ O	1.668(2)	2.083(2)	2.125(2)	2.3669(9)	2.3288(8)	2.4601(9)
[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]·OPPh ₃	1.6714(18)	2.0358(18)	2.122(2)	2.3751(7)	2.3303(7)	2.4663(6)
[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]	1.668(3)	2.068(2)	2.124(3)	2.3659(11)	2.3233(11)	2.4915(10)
	1.662(3)	2.099(3)	2.131(3)	2.3646(13)	2.3137(13)	2.4838(11)

Analiza danych zawartych w tabelach 6.3 i 6.4 pozwala stwierdzić, że odchylenia od idealnej struktury oktaedrycznej w związkach $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ w głównej mierze spowodowane są obecnością w sferze koordynacyjnej Re(V) terminalnego liganda okso, a także obecnością N,O-donorowego liganda.

Dla kompleksów z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi, tworzącymi z atomem metalu pierścienie pięcioczłonowe, kąt chwytu $\text{O}_A\text{-Re-N}_A$ liganda chelatowego ($72.50(10)\text{-}74.8(2)^\circ$) jest wyraźnie mniejszy od kąta chwytu ligandów azolowych ($75.02(15)\text{-}81.80(10)^\circ$), tworzących sześcioczłonowy pierścień z atomem renu.

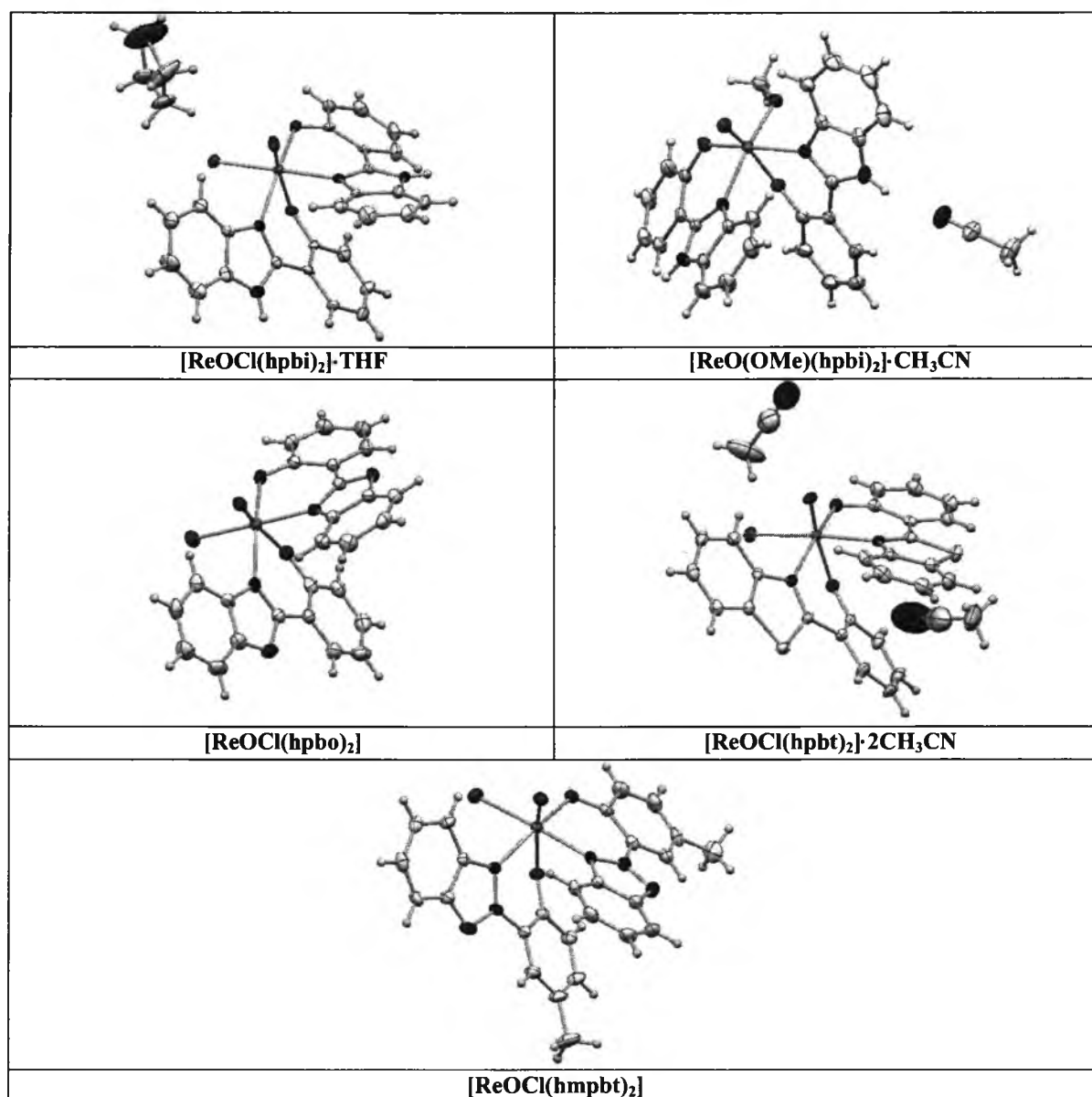
We wszystkich otrzymanych kompleksach $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ długości wiązań Re-O_t przyjmują wartości z zakresu $1.660(6)\text{-}1.694(4)\text{\AA}$. Jest on typowy dla oksokompleksów renu(V) i wskazuje na obecność wiązania potrójnego $\text{Re}\equiv\text{O}$. W związku ze zwiększoną gęstością elektronową spowodowaną utworzeniem wielokrotnego wiązania ren–terminalny ligand okso, ligandy Cl_{cis} połączone z centralnym atomem Re(V) wiązaniem z większym udziałem wiązania kowalencyjnego ($\text{L}^-:\rightarrow\text{M}^+$) są znacznie silniej odpychane niż donorowe atomy N i P związane z atomem metalu wiązaniem o silniejszym charakterze donorowo-akceptorowym ($\text{L}:\rightarrow\text{M}$). W izomerach *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{Cl}_{cis}$, $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_{cis}$ i $\text{O}=\text{Re}-\text{P}_{cis}$ przyjmują wartości odpowiednio z przedziałów $98.07(8)\text{-}108.11(10)^\circ$, $87.7(2)\text{-}95.3(3)^\circ$ i $83.86(9)\text{-}93.85(6)^\circ$. Zauważa się też pewne różnice w wartościach kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{Cl}_{cis}$ pomiędzy kompleksami *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z ligandami zawierającymi fenolową i alkoholową grupę hydroksylową ($98.07(8)\text{-}103.54(14)^\circ$), a związkami *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi ($99.68(10)\text{-}108.11(10)^\circ$). Większe odchylenia od 90° obserwowane są dla kompleksów z ligandami zawierającymi grupę karboksylową. Ligandy chlorkowe w tej grupie związków są silniej związane z centralnym atomem metalu (tabela 6.4), a tym samym mocniej odpychane przez ugrupowanie $\{\text{Re}=\text{O}\}^{3+}$. Obecnością wielokrotnego wiązania ren–ligand okso tłumaczy się również wyraźne odchylenia kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_{trans}$ od liniowości. Najmniejsze odchylenie od 180° obserwuje się dla izomeru *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ (8.03°), większe dla izomerów *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$. W izomerach *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ zauważa się też pewne różnice w wartościach kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_{trans}$ pomiędzy kompleksami z ligandami zawierającymi fenolową i alkoholową grupę hydroksylową ($164.61(17)\text{-}168.03(11)^\circ$), a związkami z ligandami zawierającymi grupę karboksylową ($158.55(17)\text{-}164.0(3)^\circ$). Większe odchylenia od 180° obserwowane są dla kompleksów z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi, które wykazują słabsze właściwości σ -donorowe, i związane są słabszym wiązaniem z atomem Re(V) w porównaniu

z kompleksami zawierającymi fenolową i alkoholową grupę hydroksylową (tabela 6.3). W kompleksach *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)], *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmpbt)(PPh₃)] wiązanie Re–O_A (1.940(4)–1.977(4)Å) jest krótsze od długości idealnego wiązania pojedynczego Re–O (ok. 2.04Å), co wskazuje na nieznaczną delokalizację gęstości elektronowej w ugrupowaniu O_t–Re–O. W związkach z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi długości wiązania Re–O_A (2.029(6)–2.099(3)Å) niewiele różnią się od długości idealnego wiązania pojedynczego Re–O. We wszystkich kompleksach [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] wiązanie Re–N_A przyjmuje wartość z przedziału 2.120(3)–2.180(7)Å i jest dłuższe (średnio o ok. 0.1–0.2 Å) od wiązania Re–O_A. Centralny atom Re(V), będący twardym kwasem Lewisa tworzy silniejsze wiązanie z bardziej twardą zasadą, tzn. z atomem tlenu chelatowego liganda N,O-donorowego.

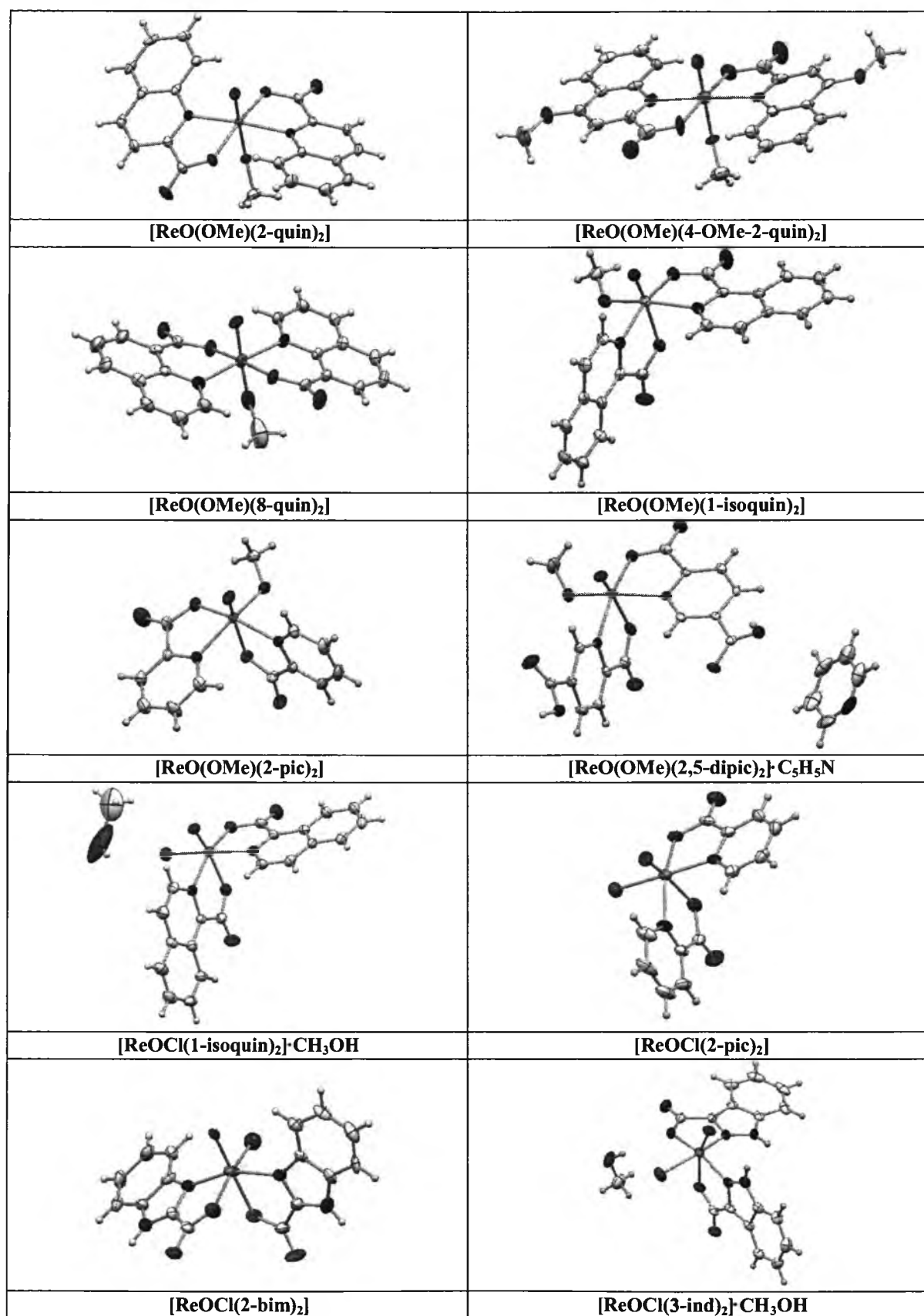
W związkach *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] obserwuje się występowanie strukturalnego efektu *trans* cząsteczki PPh₃, w rezultacie którego wiązanie Re–Cl_A *trans* w stosunku do atomu P cząsteczki PPh₃ jest dłuższe (średnio o ok. 0.05 Å) od wiązania *trans* Re–Cl_B w stosunku do atomu azotu liganda chelatowego. Długości wiązań Re–Cl_A i Re–Cl_B mieszczą się odpowiednio w przedziałach 2.3646(13)–2.4161(15) i 2.3137(13)–2.3701(9)Å.

6.3.2. Kompleksy [ReOX(N–O)₂]

Biorąc pod uwagę charakter donorowego atomu tlenu kompleksy [ReOX(N–O)₂] podzielono na 2 klasy – z fenolową grupą hydroksylową oraz z grupą karboksylową. Jednostki asymetryczne tych kompleksów zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 6.12 i 6.13. Związków tego typu z N-heterocyklicznymi ligandami zawierającymi donorowy atom tlenu pochodzący od alkoholowej grupy hydroksylowej nie udało się otrzymać.



Rysunek 6.12. Jednostki asymetryczne kompleksów [ReOX(N–O)₂] (X = Cl, OMe) z N-heterocyklicznymi ligandami zawierającymi fenolową grupę alkoholową.



Rysunek 6.13. Jednostki asymetryczne kompleksów [ReOX(N–O)₂] (X = Cl, OMe) z N-heterocyklicznymi ligandami zawierającymi grupę karboksylową.

We wszystkich tych związkach centralny atom metalu wykazuje otoczenie pseudooktaedryczne, a bidentne N,O-donorowe ligandy koordynują w sposób chelatowy. Wszystkie ligandy, za wyjątkiem kwasu chinolino-8-karboksylowego tworzą z atomem metalu pierścienie pięcioczłonowe. Kwas chinolino-8-karboksylowy koordynując do atomu metalu tworzy z nim pierścień sześcioczłonowy.

Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ zawierające N-heterocykliczne ligandy z fenolową grupą hydroksylową, a mianowicie $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$ wykazują najczęściej spotykany typ izomerii D. Jak widać z rysunków 6.12 i 6.13, w pozycjach ekwatorialnych tych związków znajdują się dwa atomy azotu i atom tlenu pochodzące od dwóch N,O-donorowych ligandów chelatowych, a także ligand chlorkowy lub metokso, natomiast pozycje aksjalne zajmują terminalny ligand okso i atom tlenu liganda chelatowego. W tej grupie kompleksów nie zauważa się wpływu rodzaju pierścienia N-heterocyklicznego na rozmieszczenie ligandów w sferze koordynacji atomu metalu. Warto jednak podkreślić, że oksokompleksy renu(V) zawierające ligand metokso w położeniu *cis* względem ugrupowania $\text{Re}-\text{O}_t$ są bardzo rzadko spotykane. Jon $-\text{OMe}^-$ preferuje położenie *trans* względem ugrupowania $\text{Re}-\text{O}_t$ ze względu na możliwość delokalizacji gęstości elektronowej w liniowym ugrupowaniu $[\text{O}=\text{Re}-\text{O}]^{2+}$.

Większą różnorodność strukturalną obserwuje się wśród kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ z N-heterocyklicznymi ligandami zawierającymi grupą karboksylową. Obok izomerów typu D, które również w tej grupie dominują, zostały otrzymane 3 kompleksy z rozmieszczeniem ligandów charakterystycznym dla izomerów A i jeden związek wykazujący izomerię C.

Na szczególną uwagę zasługują kompleksy wykazujące bardzo rzadko spotykany typ izomerii A, a mianowicie $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$. W związkach tych N-heterocykliczne kwasy karboksylowe koordynują do atomu centralnego w sposób chelatowy przez atomy azotu i tlenu i wyznaczają płaszczyznę ekwatorialną. Donorowe atomy azotu tych ligandów ułożone są względem siebie *trans*, podobnie jak donorowe atomy tlenu. Terminalny ligand okso oraz grupa metokso zajmują położenia aksjalne. Pomijając nasze wyniki badań ten typ izomerii został potwierdzony rentgenostrukturalnie tylko dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2](\text{OTf})$ ($\text{Hhoz} = 2\text{-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina}$) przez M. Abu-Omara w 2004 roku.

Wydaje się, że o rozmieszczeniu ligandów w sferze koordynacyjnej kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ w dużym stopniu decydują czynniki elektronowe ligandów N,O-donorowych. Wszystkie otrzymane kompleksy wykazujące izomerię A zawierają w sferze koordynacji ligand chelatowy oparty na pierścieniu chinolinowym. Co ciekawe, w kompleksie

[ReO(OMe)(1-isoquin)₂], zawierającym kwas izochinolino-1-karboksylowy stwierdzono typ izomerii D. Tworzeniu się izomerów A związków [ReOX(N–O)₂] wydaje się również sprzyjać obecność grupy metokso w położeniu *trans* względem terminalnego liganda okso.

W kompleksie [ReOCl(2-bim)₂] stwierdzono typ izomerii C. Natomiast pozostałe otrzymane kompleksy [ReO(OMe)(1-isoquin)₂], [ReOCl(1-isoquin)₂], [ReO(OMe)(2-pic)₂], [ReOCl(2-pic)₂], [ReO(OMe)(2,5-dipic)₂] i [ReOCl(3-ind)₂] prezentują najczęściej spotykany typ izomerii D. W pozycjach ekwatorialnych izomerów C i D znajdują się dwa atomy azotu i atom tlenu pochodzące od dwóch N,O-donorowych ligandów chelatowych, a także ligand X = Cl, OCH₃, natomiast pozycje aksjalne zajmują terminalny ligand okso i atom tlenu liganda chelatowego. Odmiany izomeryczne C i D różnią się rozmieszczeniem atomów azotu w pozycjach ekwatorialnych. W izomerach C atomy azotu są ułożone względem siebie *trans*, podczas gdy w izomerach D w pozycjach *cis*.

W tabelach 6.5 i 6.6 podano najbardziej istotne parametry budowy strukturalnej kompleksów [ReOX(N–O)₂]. W przypadku izomerów D atomy N_A i O_A oznaczają donorowe atomy liganda bidentnego, którego atom tlenu zajmuje położenie *trans* względem terminalnego liganda okso, natomiast N_B i O_B oznaczają atomy donorowe liganda bidentnego w płaszczyźnie ekwatorialnej.

Tabela 6.5. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOX(N–O)₂].

Oksokompleks renu(V)	O=Re–O _A	O=Re–N _A	O=Re–O _B	O=Re–N _B	O=Re–O O=Re–X	O _A –Re–N _A	O _B –Re–N _B
Izomer A							
[ReO(OMe)(2-quin) ₂]	91.38(14)	95.86(14)	99.94(14)	90.64(13)	170.59(13)	77.96(12)	78.52(12)
[ReO(OMe)(4-OMe-2-quin) ₂]	90.3(6)	93.3(8)	93.2(6)	89.0(7)	176.0(4)	76.6(5)	78.1(5)
[ReO(OMe)(8-quin) ₂]	88.7(3)	91.5(3)	96.1(3)	91.7(3)	176.1(3)	90.2(2)	89.0(2)
Izomer D							
[ReOCl(hpbi) ₂]·THF	166.0(3)	92.1(3)	103.0(3)	88.0(3)	101.9(2)	79.0(2)	87.8(2)
[ReO(OMe)(hpbi) ₂]	165.15(8)	91.78(9)	102.39(9)	87.75(9)	104.43(9)	81.42(8)	88.71(8)
[ReOCl(hpbo) ₂]	165.6(3)	91.9(3)	105.2(3)	85.1(3)	99.7(2)	81.2(3)	88.3(3)
[ReOCl(hpbt) ₂]·2CH ₃ CN	165.33(11)	91.04(11)	103.69(11)	87.01(11)	100.94(9)	81.07(10)	90.25(10)
[ReOCl(hmpbt) ₂]	162.15(8)	89.17(8)	103.08(8)	86.84(8)	102.30(7)	80.32(7)	87.91(7)
[ReO(OMe)(1-isoquin) ₂]	160.10(12)	89.16(13)	109.01(12)	93.82(12)	103.55(12)	73.64(11)	77.81(11)
[ReOCl(1-isoquin) ₂]	161.61(15)	89.02(16)	109.88(17)	93.89(16)	98.83(12)	73.87(13)	78.67(14)
[ReO(OMe)(2-pic) ₂]	159.0(2)	88.1(2)	109.7(2)	94.7(3)	104.4(3)	74.3(2)	78.5(2)
[ReOCl(2-pic) ₂]	162.2(2)	89.5(2)	109.8(2)	91.4(2)	98.97(16)	74.9(2)	79.93(19)
[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]·C ₅ H ₅ N	160.9(2)	89.6(3)	108.6(3)	93.1(2)	102.9(3)	74.5(2)	78.3(2)
[ReOCl(3-ind) ₂]·CH ₃ OH	159.8(2)	86.7(2)	109.9(2)	96.2(2)	97.42(17)	73.42(17)	78.53(19)

Tabela 6.6. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReOX(N-O)₂].

Oksokompleks renu(V)	Re=O	Re-O _A	Re-O _B	Re-N _A	Re-N _B	Re-X
Izomer A						
[ReO(OMe)(2-quin) ₂]	1.696(3)	2.068(3)	2.037(3)	2.131(3)	2.138(3)	1.893(3)
[ReO(OMe)(4-OMe-2-quin) ₂]	1.650(2)	2.045(8)	2.040(8)	2.133(17)	2.159(17)	1.875(19)
[ReO(OMe)(8-quin) ₂]	1.735(7)	2.018(5)	2.038(5)	2.132(7)	2.121(6)	1.731(11)
Izomer D						
[ReOCl(hpbi) ₂]·THF	1.682(6)	2.019(6)	1.982(6)	2.109(7)	2.083(6)	2.359(2)
[ReO(OMe)(hpbi)]	1.682(2)	2.0224(18)	1.9822(18)	2.111(2)	2.131(2)	1.9917(17)
[ReOCl(hpbo) ₂]	1.654(7)	1.986(6)	1.977(6)	2.127(8)	2.111(7)	2.353(3)
[ReOCl(hpbt) ₂]·2CH ₃ CN	1.673(2)	1.984(2)	1.966(2)	2.140(3)	2.133(3)	2.3633(9)
[ReOCl(hmpbt) ₂]	1.6860(18)	1.9792(16)	1.9707(16)	2.1300(19)	2.116(2)	2.3383(6)
[ReO(OMe)(1-isoquin) ₂]	1.678(3)	2.065(3)	1.988(3)	2.123(3)	2.136(3)	1.942(3)
[ReOCl(1-isoquin) ₂]	1.674(3)	2.037(3)	1.974(3)	2.126(4)	2.109(4)	2.3508(14)
[ReO(OMe)(2-pic) ₂]	1.671(5)	2.081(4)	1.995(5)	2.121(5)	2.132(6)	1.937(5)
[ReOCl(2-pic) ₂]	1.674(4)	2.007(5)	1.986(6)	2.120(7)	2.092(5)	2.3482(18)
[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]·C ₅ H ₅ N	1.683(5)	2.075(5)	2.006(5)	2.098(6)	2.139(6)	1.927(5)
[ReOCl(3-ind) ₂]·CH ₃ OH	1.681(4)	2.059(4)	1.999(5)	2.107(5)	2.076(5)	2.3711(18)

W kompleksach $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ będących izomerami A odchylenia kąta $\text{O}=\text{Re}-\text{OMe}$ od liniowości nie przekraczają 10° , natomiast kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_{\text{cis}}$ i $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_{\text{cis}}$ mieszczą się odpowiednio w granicach $88.7(3)\text{--}99.94(14)^\circ$ oraz $89.0(7)\text{--}95.86(14)^\circ$. Długości wiązań $\text{Re}-\text{O}_t$ w $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ wynoszą odpowiednio $1.696(3)$, $1.650(2)$ i $1.735(7)$ Å. Dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ obserwuje wyraźne wydłużenie wiązania $\text{Re}-\text{O}_t$ w porównaniu z długościami tego wiązania w $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ (tabela 6.6), ale jego wartość ($1.735(7)$ Å) mieści się w przedziale $1,639\text{--}1,760$ Å, który jest typowy dla oksokompleksów renu(V). Wydłużeniu wiązania $\text{Re}-\text{O}_t$ towarzyszy skrócenie wiązania $\text{Re}-\text{O}_{\text{MeO}}$, co wskazuje na silną delokalizację gęstości elektronowej w ugrupowaniu $\text{O}_t\text{--Re--O}$. W przypadku kompleksów będących izomerami D kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_A$ (tabela 6.5) są wyraźnie mniejsze od 180° i przyjmują wartości z przedziału $159.0(2)\text{--}166.0(3)^\circ$, a długości wiązań $\text{Re}-\text{O}_t$ są porównywalne dla tej grupy związków i mieszczą się w przedziale $1.650(2)\text{--}1.6860(18)$ Å.

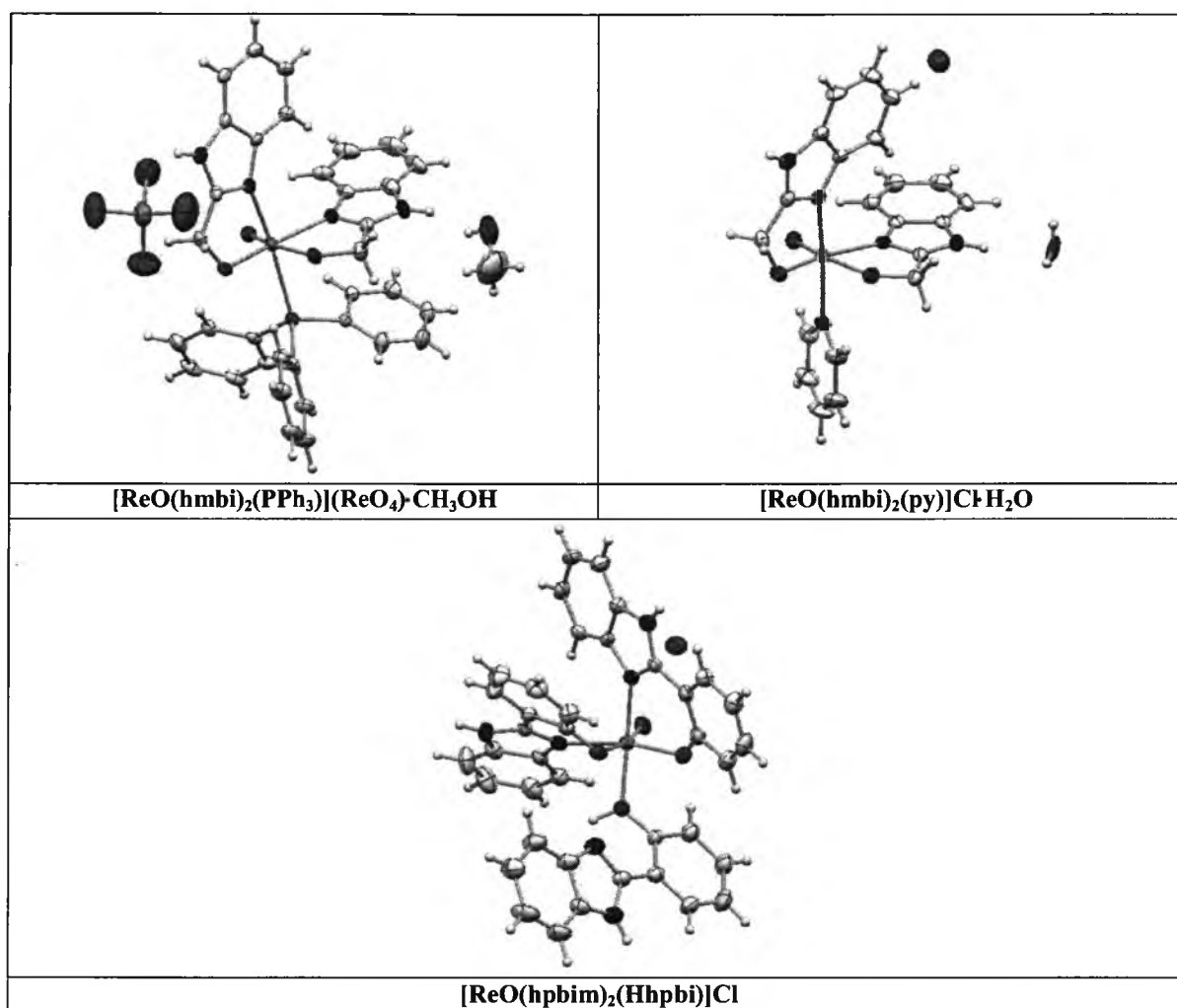
W rezultacie silniejszej delokalizacji gęstości elektronowej w ugrupowaniu $\text{O}=\text{Re}-\text{OMe}$ w kompleksach wykazujących izomerię A w porównaniu z kompleksami będącymi izomerami D obserwuje się w tych ostatnich wyraźnie większe kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_B$. Atomy donorowe O_B w tym kompleksach są silniej odpychane przez silniejsze wiązanie $\text{Re}=\text{O}$. Pewne różnice w wartościach kątów $\text{O}=\text{Re}-\text{O}_B$ obserwuje się również pomiędzy kompleksami zawierającymi azolowe ligandy z fenolową grupą hydroksylową a kompleksami z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi. Dla tej pierwszej grupy wartości kątów mieszczą się w przedziale $102.39(9)\text{--}105.2(3)^\circ$, podczas gdy w kompleksach, w których donorowy atom tlenu pochodzi od grupy karboksylanowej przyjmują wartości z przedziału $108.6(3)\text{--}109.9(2)^\circ$. Grupy karboksylanow, będące słabszymi σ -donoami, tworzą słabsze wiązanie z atomem centralnym i są silniej odpychane przez jednostkę $\{\text{Re}=\text{O}\}^{3+}$. Nieznacznie słabiej niż donorowe atomy O_B są odpychane w izomerach D ligandy chlorkowe, podczas gdy kąty $\text{O}=\text{Re}-\text{N}_B$ wykazują znacznie mniejsze odstępstwa od 90° ($85.1(3)\text{--}96.2(2)^\circ$). W związku ze zwiększoną gęstością elektronową spowodowaną utworzeniem wielokrotnego wiązania ren–terminalny ligand okso, silniej odpychane są ligandy L_{cis} połączone z atomem centralnym wiązaniem z większym udziałem wiązania kowalencyjnego ($L^- \rightarrow M^+$) niż ligandy związane z atomem centralnym wiązaniem o silniejszym charakterze donorowo-akceptorowym ($L: \rightarrow M$). Zauważa się też różnice w zakresie kątów $\text{O}_A\text{--Re--N}_A$ i $\text{O}_B\text{--Re--N}_B$ pomiędzy izomerami A i D. W przypadku kompleksów wykazujących izomerię A kąty $\text{O}_A\text{--Re--N}_A$ i $\text{O}_B\text{--Re--N}_B$ są porównywalne i w kompleksach z kwasami chinolino-2-karboksylowym

i 4-metoksochinolino-2-karboksylowym tworzącymi z centralnym atomem metalu pierścienie pięcioczłonowe wynoszą odpowiednio 77.96(12)° i 78.52(12)° oraz 76.6(5)° i 78.1(5)°. W przypadku kompleksu z kwasem chinolino-8-karboksylowym, w którym ligand tworzy z centralnym atomem metalu pierścienie sześcioczłonowe kąty O_A-Re-N_A i O_B-Re-N_B są wyraźnie wyższe i wynoszą 90.2(2)° i 89.0(2)°. Natomiast w związkach kompleksowych będących izomerami D obserwuje się różnice w wartościach kątów O_A-Re-N_A i O_B-Re-N_B , te pierwsze są wyraźnie mniejsze w porównaniu z kątami O_B-Re-N_B . Jest to konsekwencją obecności terminalnego liganda okso związanego z atomem metalu wiązaniem wielokrotnym i wyraźnego odchylenia kąta O_t-Re-O od liniowości.

Zgodnie z oczekiwaniami dla wszystkich kompleksów wiązania $Re-N_{A/B}$ są dłuższe od wiązań $Re-O_{A/B}$. Jon centralny $Re(V)$ będąc twardym kwasem tworzy silniejsze wiązanie z bardziej twardą zasadą, tzn. atomem tlenu chelatowego liganda N,O-donorowego.

6.3.3. Kompleksy $[ReO(hmbi)_2(PPh_3)](ReO_4) \cdot CH_3OH$, $[ReO(hmbi)_2(py)]Cl \cdot H_2O$ i $[ReO(hpbi)_2(Hhpbi)]Cl$

Jednostki asymetryczne kompleksów $[ReO(hmbi)_2(PPh_3)](ReO_4) \cdot CH_3OH$ (otrzymanego w reakcji $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ z 2-hydroksymetylobenzimidazolem) oraz związków $[ReO(hmbi)_2(py)]Cl \cdot H_2O$ i $[ReO(hpbi)_2(Hhpbi)]Cl$ (wyizolowanych odpowiednio w reakcjach $[ReO_2(py)_4]Cl$ z 2-hydroksymetylobenzimidazolem i 2-(2'-hydroksyfenylo)-1*H*-benzimidazolem) prezentuje rysunek 6.14.



Rysunek 6.14. Jednostki asymetryczne kompleksów $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbim})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$.

Jednostka asymetryczna kompleksu $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ obejmuje kation kompleksowy $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, jon renianowy(VII) oraz cząsteczkę metanolu. Natomiast w skład jednostki asymetrycznej kompleksu $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ wchodzi kation kompleksowy $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$, jon chlorkowy oraz cząsteczka wody. Kationy $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ oraz $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ wykazują geometrię pseudooktaedryczną. Dwa ligandy hmbi^- koordynują bidentnie przez atom azotu i tlenu, a donorowe atomy azotu ułożone są względem siebie *cis*. W obydwu kationach w położeniu *trans* do liganda okso znajduje się atom tlenu alkoholowej grupy hydroksylowej liganda N–O-donorowego. Ligandy – trifenylofosfina w kompleksie $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ oraz pirydyna w $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ zajmują położenie *cis* w stosunku do ugrupowania liniowego $\text{O}=\text{Re}-\text{O}$. Podobnie jak w przypadku kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ umożliwia to delokalizację

gęstości elektronowej z niewiążącego orbitalu $5d_{xy}$ metalu zajętego przez wolną parę elektronową na orbitale π^* -antywiązące cząsteczki pirydyny i trifenylofosfiny, w efekcie czego zapewnia dodatkową stabilizację ugrupowania O_t-Re-O . Obydwa kompleksy $[ReO(hmbi)_2(PPh_3)](ReO_4) \cdot CH_3OH$ i $[ReO(hmbi)_2(py)]Cl \cdot H_2O$ są przykładami związków stosunkowo rzadko spotykanych w chemii koordynacyjnej renu. W CSD (Cambridge Structural Database, Wersja 5.33) znaleziono tylko 2 struktury o wzorze $[ReO(N-O)_2(L)]X$, w którym $N-O$ oznacza jednoujemny, bidentny N,O-donorowy ligand chelatowy, a L jest obojętnym monodentnym ligandem, a mianowicie $[ReO(H_2O)(hoz)_2](OTf)$ i $[ReO(CH_3CN)(C_{10}H_9N_2O)_2](OTf)$. Związki te otrzymano w reakcji $[ReOCl(N-O)_2]$ z trifluorometanosulfonianem srebra ($AgOTf$) w temperaturze wrzenia acetonitrylu.

Związek $[ReO(hpbi)_2(Hhpbi)]Cl$ jest pierwszym kompleksem renu(V) typu $[ReO(N-O)_2(HN-O)]X$, gdzie $N-O$ są bidentnymi ligandami N,O-donorowymi, a $HN-O$ jest monodentnym ligandem O-donorowym. Kation $[ReO(hpbi)_2(Hhpbi)]^+$ wykazuje geometrię zniekształconego oktaedru. Sferę koordynacyjną $Re(V)$ stanowią terminalny ligand okso i trzy ligandy $hpbi$. Dwa z nich koordynują do metalu bidentnie przez atom azotu pierścienia pirydynowego i atom tlenu fenolowej grupy hydroksylowej. Donorowe atomy azotu ligandów chelatujących $hpbi^-$ są rozmieszczone względem siebie *cis*, natomiast terminalny ligand okso zajmuje pozycję *trans* w stosunku do atomu tlenu fenolowej grupy hydroksylowej jednego z ligandów chelatujących $hpbi^-$. $Hhpbi^+$ wiąże się z $Re(V)$ monodentnie przez atom tlenu.

Parametry budowy strukturalnej kompleksów $[ReO(hmbi)_2(py)]^+$, $[ReO(hmbi)_2(PPh_3)]^+$ i $[ReO(hpbi)_2(Hhpbi)]^+$ zostały zawarte w tabelach 6.7 i 6.8.

Tabela 6.7. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReO(hmbi)₂(py)]Cl·H₂O, [ReO(hmbi)₂(PPh₃)](ReO₄)·CH₃OH i [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]Cl.

Oksokompleks renu(V)	O=Re-O _A	O=Re-N _A	O=Re-O _B	O=Re-N _B	O=Re-O	O _A -Re-N _A	O _B -Re-N _B
[ReO(py)(hmbi) ₂]Cl·H ₂ O	162.23(15)	88.49(15)	106.31(16)	98.49(16)	89.58(17)	74.56(14)	81.14(16)
[ReO(PPh ₃)(hmbi) ₂](ReO ₄)·CH ₃ OH	162.3(2)	89.0(2)	106.4(2)	96.5(2)	88.01(16)	74.96(19)	79.90(18)
[ReO(Hhpbi)(hpbi) ₂]Cl	167.49(16)	92.54(16)	105.73(17)	90.62(16)	104.70(16)	79.16(14)	87.78(15)

Tabela 6.8. Parametry budowy strukturalnej oksokompleksów renu(V) [ReO(hmbi)₂(py)]Cl·H₂O, [ReO(hmbi)₂(PPh₃)](ReO₄)·CH₃OH i [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]Cl.

Oksokompleks renu(V)	Re=O	Re-O _A	Re-O _B	Re-N _A	Re-N _B	Re-X
[ReO(py)(hmbi) ₂]Cl·H ₂ O	1.675(3)	1.971(3)	1.937(3)	2.059(4)	2.150(4)	2.153(4)
[ReO(PPh ₃)(hmbi) ₂](ReO ₄)·CH ₃ OH	1.699(5)	1.955(4)	1.964(4)	2.134(5)	2.106(5)	2.4797(16)
[ReO(Hhpbi)(hpbi) ₂]Cl	1.693(3)	2.043(3)	1.968(3)	2.125(4)	2.099(4)	1.999(3)

Długości wiązań Re–O_t w kompleksach [ReO(hmbi)₂(py)]⁺, [ReO(hmbi)₂(PPh₃)]⁺ i [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]⁺ są porównywalne z długościami wiązań Re–O_t związków wcześniej dyskutowanych [ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)], [ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)], [ReOCl(hpbi)₂] i [ReO(OMe)(hpbi)₂]. Odległości między atomami renu i tlenu N,O-donorowych ligandów *hmbi*[–] i *hpbi*[–] w położeniu *trans* do liganda okso są nieco krótsze (1.971(3)Å dla [ReO(hmbi)₂(py)]⁺ i 1.955(4)Å dla [ReO(hmbi)₂(PPh₃)]⁺) lub porównywalna (2.043(3)Å dla [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]⁺) z długością idealnego wiązania pojedynczego Re–O (ok. 2,04Å), co wskazuje na niewielką delokalizację lub brak delokalizacji elektronów w ugrupowaniu O_t–Re–O. Długości pozostałych wiązań, tzn. Re–O_{N–O} (1.937(3)Å dla [ReO(hmbi)₂(py)]⁺, 1.964(4)Å dla [ReO(hmbi)₂(PPh₃)]⁺ oraz 1.968(3)Å i 1.999(3) dla [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]⁺) oraz Re–N (2.059(4)–2.150(4)Å) są porównywalne z długościami wiązań w [ReOX(N–O)₂] (X = Cl, –OCH₃). W przypadku kątów O=Re–O_A i O=Re–O_B największe odchylenia odpowiednio od 180° i 90° obserwuje się dla kompleksów [ReO(hmbi)₂(py)]⁺ i [ReO(hmbi)₂(PPh₃)]⁺.

Struktury krystaliczne związków kompleksowych *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)], [ReOCl(hpbi)₂][–]·THF, [ReO(OMe)(hpbi)₂][–]·CH₃CN, [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]Cl, *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)], [ReO(hmbi)₂(py)]Cl·H₂O, [ReO(hmbi)₂(PPh₃)](ReO₄)·CH₃OH, *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(3-ind)(PPh₃)], *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(3-ind)(PPh₃)]·OPPh₃, [ReOCl(3-ind)₂][–]·CH₃OH i [ReOCl(2,5-dipic)₂][–]·C₅H₅N są stabilizowane przez silne lub średniej mocy wiązania wodorowe X–H···Y [207]. Donorami protonu są grupy –NH z pierścienia imidazolowego lub indazolowego lub grupy karboksylowe z kwasu pirydino-2,5-dwukarboksylowego, natomiast akceptorami protonu są jony chlorkowe, atomy tlenu pochodzące z metanolu, jonów renianowych(VII) lub tlenku trifenylfosfiny oraz atomy azotu pochodzące z acetonitrylu.

Szczegółowa charakterystyka silnych i średniej mocy wiązań wodorowych w tych kompleksach została zawarta w tabeli 6.9. W ostatniej kolumnie tabeli 6.9 podane zostały motywy jakie tworzą występujące w strukturach krystalicznych oddziaływania międzycząsteczkowe. Opis motywów tworzonych przez wiązania wodorowe w badanych kompleksach został oparty na teorii grafów [208,209].

Tabela 6.9. Silne i średniej mocy wiązania wodorowe w kompleksach [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] i [ReOX(N–O)₂].

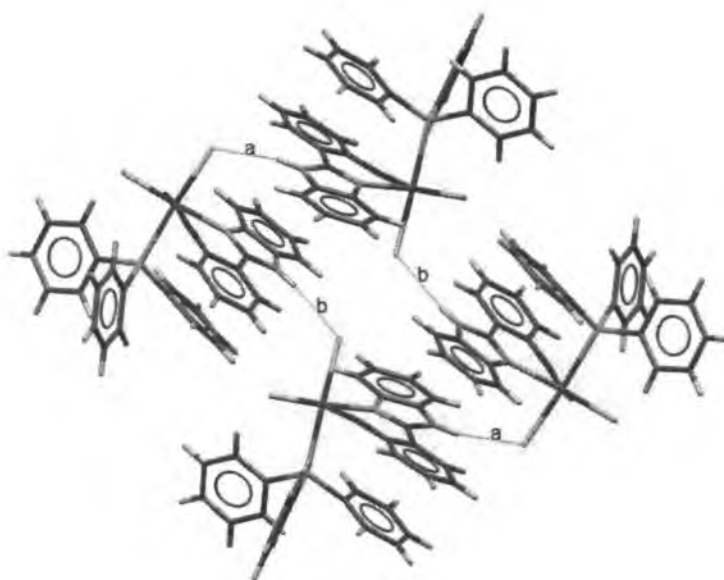
D	A	D–H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D–H...A [°]	Motywy
trans-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbi)(PPh ₃)]						
N(2)	Cl(2)_#1	0.86	2.41	3.247(5)	163.2	C(6)
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbi)(PPh ₃)]						
N(2)	Cl(3)	0.86	2.40	3.228(3)	162.1	C(6); D(2); R ₄ ⁴ (24)
N(4)	Cl(2)_#2	0.86	2.47	3.299(3)	162.8	
[ReOCl(hpbi) ₂]-THF						
N(3)	O(3)_#3	0.86	2.12	2.916(8)	154.4	C(6); C ₄ ⁴ (24); R ₄ ⁴ (24); R ₆ ⁶ (36)
N(4)	O(2)_#4	0.86	2.19	2.955(9)	147.5	
[ReO(OMe)(hpbi) ₂]-CH ₃ CN						
N(2)	N(99)	0.86	2.10	2.937(4)	165.9	C(6); D(2); D ₃ ³ (17)
N(4)	O(2)_#5	0.86	1.87	2.692(3)	158.9	
[ReO(hpbi) ₂ (Hhpbi)]Cl						
N(2)	Cl(1)#6	0.86	2.75	3.395(5)	132.6	C ₁ ² (12); D(2)
N(4)	Cl(1)#7	0.86	2.36	3.148(4)	153.4	
N(6)	Cl(1)	0.86	2.34	3.124(5)	151.0	
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hmbl)(PPh ₃)]						
N(2)	O(2)_#8	0.86	2.17	2.966(6)	153.7	C(5)
[ReO(hmbl) ₂ (PPh ₃)](ReO ₄)-CH ₃ OH						
N(2)	O(99)	0.86	1.90	2.731(10)	162.2	D ₂ ² (4); D ₂ ² (5); D ₂ ² (11)
N(4)	O(95)	0.86	2.07	2.845(9)	149.9	
[ReO(hmbl) ₂ (py)]Cl·H ₂ O						
N(3)	Cl(1)#9	0.86	2.25	3.104(5)	170.0	D(2); D ₂ ² (11)
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]						
N(2)	O(3)_#10	0.92	1.96	2.827(4)	156.2	C(6)
N(52)	O(53)_#11	0.91	1.74	2.648(5)	178.3	
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]-OPPh ₃						
N(2)	O(4)_#12	0.89	1.90	2.642(3)	139.8	D(2)
[ReOCl(3-ind) ₂]-CH ₃ OH						
N(2)	O(3)_#14	0.86	1.91	2.721(6)	156.7	C(6); D(2); D ₃ ³ (16)
N(4)	O(99)_#13	0.86	1.83	2.681(8)	170.7	
[ReOCl(2,5-dipic)]-C ₅ H ₅ N						
O(6)	O(9)_#15	0.82	1.80	2.568(8)	154.6	C(12)

#1: 1/2+x, y, 1/2-z; #2: 1-x, 1-y, 1-z; #3: 3/2-x, 1/2+y, 1/2-z; #4: -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z; #5: 1/2+x, 3/2-y, 1/2+z; #6: 2-x, -y, 1-z; #7: 5/2-x, -1/2+y, 3/2-z; #8: 1/2-x, -1/2+y, 3/4-z; #9: 1-x, -y, -z; #10: 3/2-x, 1/2+y, z; #11: 1/2-x, -1/2+y, z; #12: x, -1+y, z; #13: x, 1+y, z; #14: -1+x, y, z; #15: 5/2-x, 1/2+y, 1/2-z.

W teorii grafów motywy strukturalne tworzone przez oddziaływania międzycząsteczkowe opisuje się za pomocą deskryptorów. Deskryptor zawiera wskaźnik literowy (G) tworzonego wzoru (C – łańcuchy, R – pierścienie, D – niecykliczne połączenia skończone), liczbę donorów danego oddziaływania (d) zapisanych w indeksie dolnym wskaźnika, liczbę akceptorów danego oddziaływania (a) zapisanych w indeksie górnym wskaźnika i zapisany w nawiasie stopień wzoru (n) określający liczbę atomów uwikłanych we wzór: G(d,a)(n). W przypadku gdy liczba donorów (d) i akceptorów (a) we wzorze wynosi 1, to wartości te pomija się i deskryptor przyjmuje postać G(n).

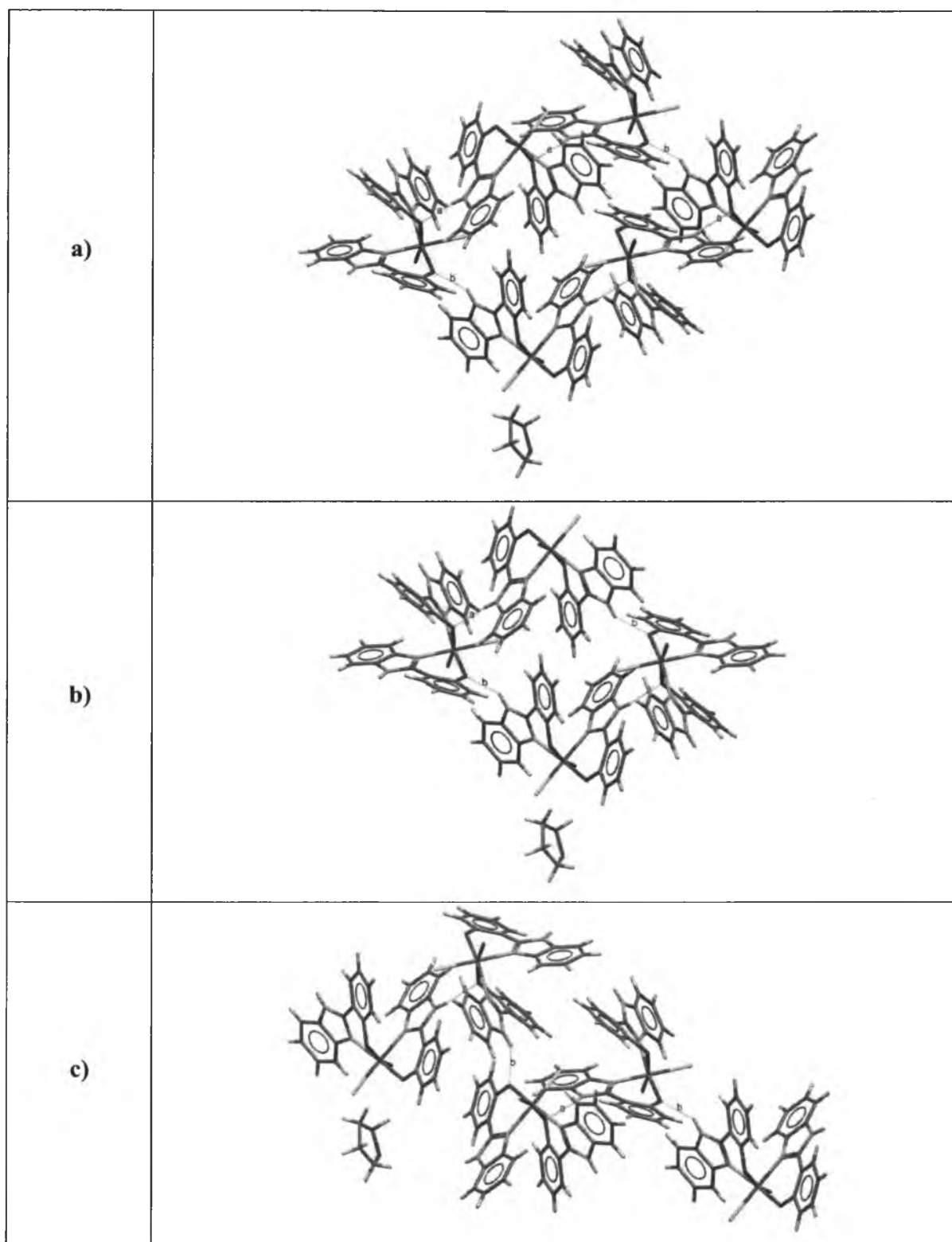
Szczególnie interesujące motywy oddziaływań międzycząsteczkowych występują w strukturach krystalicznych dwóch związków *cis*-Cl₂[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i [ReOCl(hpbi)₂].THF.

W strukturze związku *cis*-Cl₂[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] cztery niezależne cząsteczki kompleksu łączą się ze sobą za pomocą średniej mocy wiązań wodorowych typu N–H...Cl tworząc cykliczny tetrametr, który zgodnie z teorią grafów opisywany jest symbolem R₄⁴(24) (rysunek 6.15).



Rysunek 6.15. Schemat wiązań wodorowych w kompleksie [ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] opisany deskryptorem R₄⁴(24). Litera „a” i „b” rozróżniają strukturalnie nietożsame wiązania wodorowe.

W strukturze krystalicznej kompleksu [ReOCl(hpbi)₂].THF stwierdzono obecność silnych wiązań wodorowych typu N–H...O. Wiązania te łącząc sześć cząsteczek tego kompleksu tworzą a) cykliczny heksamer o deskrytorze w postaci R₆⁶(36), natomiast łącząc cztery cząsteczki tego związku tworzą b) cykliczny tetrametr o deskrytorze w postaci R₄⁴(24) i c) zygzakowaty łańcuch o deskrytorze w postaci C₄⁴(24). Łańcuch ten biegnie wzdłuż osi krystalograficznej **a** (rysunek 6.16).



Rysunek 6.16. Schemat wiązań wodorowych w kompleksie $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2] \cdot \text{THF}$ opisany deskryptorami a) R6,6(36), b) R4,4(24) i c) C4,4(24). Litery „a” i „b” rozróżniają strukturalnie nietożsame wiązania wodorowe. Litery „a” i „b” rozróżniają strukturalnie nietożsame wiązania wodorowe.

Wszystkie struktury krystaliczne są dodatkowo stabilizowane przez słabe lub bardzo słabe wiązania wodorowe typu $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ and $\text{C}-\text{H} \cdots \text{Cl}$ [210].

6.4. Struktura elektronowa kompleksów renu(V)

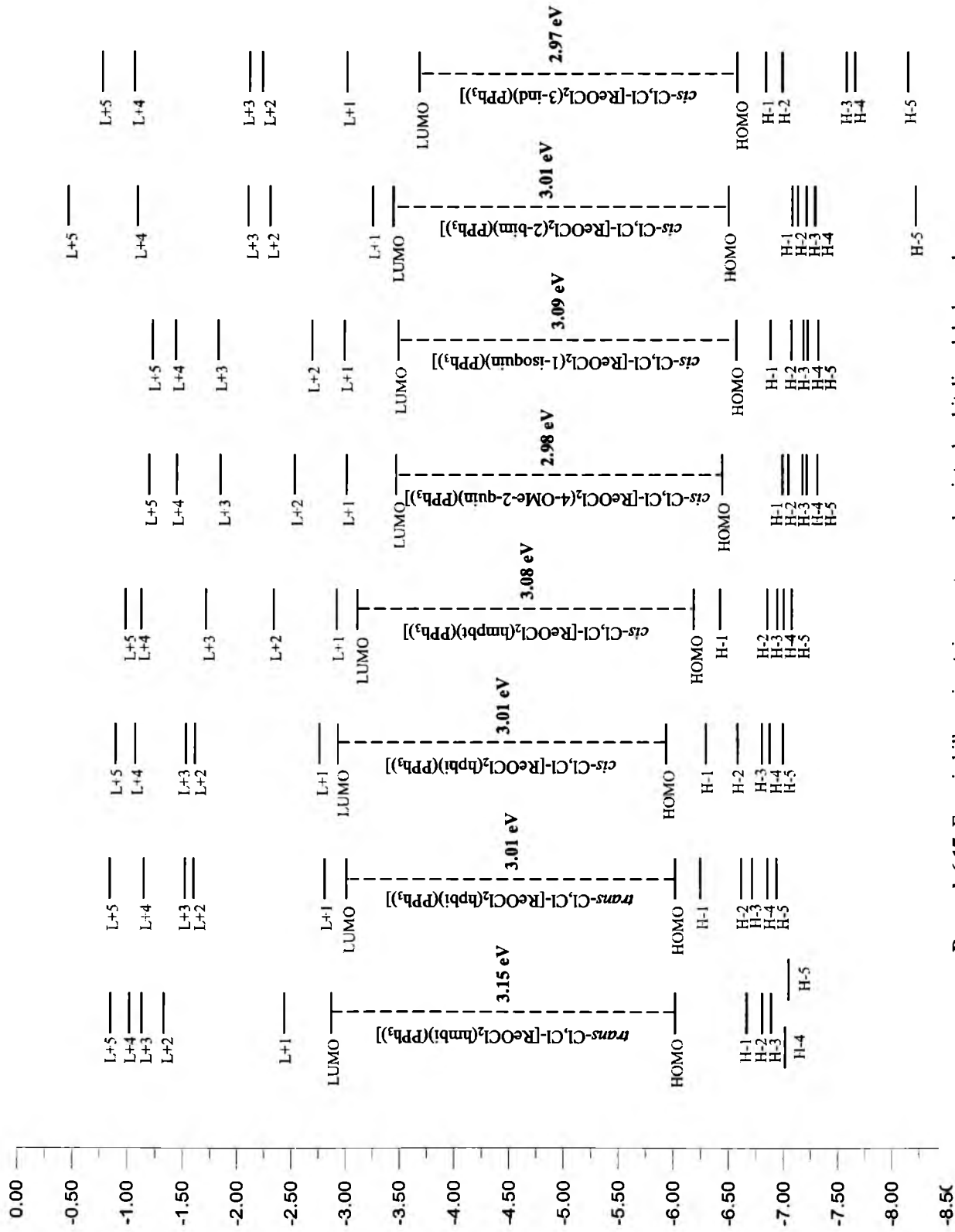
Związki kompleksowe renu(V) typu $[\text{ReOCl}_3(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, OMe), $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$ są związkami zamkniętopowłokowymi ($2S+1 = 1$). Atom renu ma otoczenie oktaedryczne i występuje na V stopniu utlenienia, konfiguracja elektronów walencyjnych jonu Re(V) jest następująca $(5d_{xy})^2$. Do utworzenia wiązań σ z sześcioma atomami donorowymi ligandów jon Re(V) wykorzystuje sześć orbitali walencyjnych. $5d_{x^2-y^2}$, $5d_z^2$, $6s$, $6p_x$, $6p_y$ i $6p_z$. Orbitale $5d_{xy}$ atomu renu pozostają niewiążące, natomiast niezapełnione orbitale $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ mogą brać udział w tworzeniu wiązań π .

Badania strukturalne potwierdzają obecność wiązania potrójnego między atomem renu a terminalnym ligandem okso. Oznacza to, że niezapełnione orbitale $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ renu nakładają się z zajętymi orbitalami $2p_x$ i $2p_y$ terminalnego liganda okso. W rezultacie nakładania się orbitali $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ atomu renu z zajętymi orbitalami $2p_x$ i $2p_y$ terminalnego liganda okso powstają dwa wiążące i dwa antywiążące orbitale π .

Energia poziomów orbitali molekularnych oraz udział orbitali atomowych w zajętych i niezajętych orbitalach molekularnych dla wszystkich otrzymanych oksokompleksów renu(V) został wyznaczony w oparciu o obliczenia kwantowo-mechaniczne metodami DFT i TD-DFT celem określenia wpływu rodzaj N,O-donorowego liganda chelatowego na strukturę elektronową oksokompleksów renu(V). Wyniki tych obliczeń zostały omówione w kolejnych podrozdziałach.

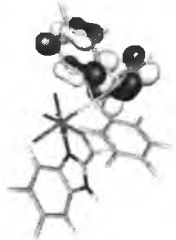
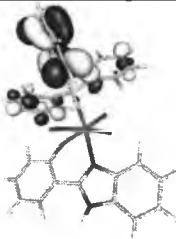


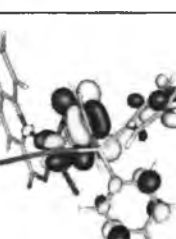


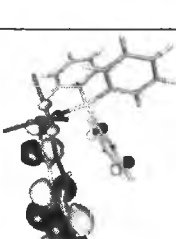


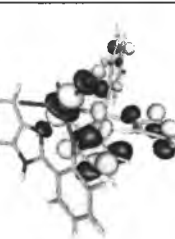





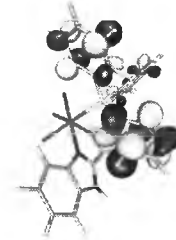
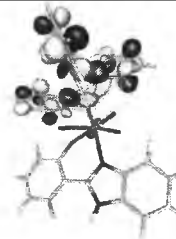
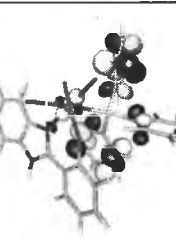
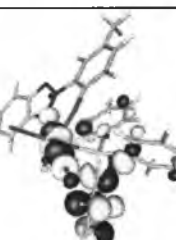
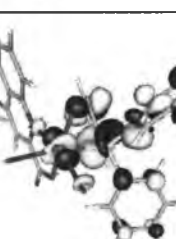


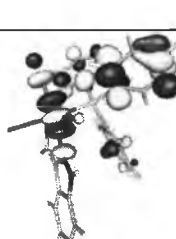
6.4.1. Kompleksy $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$

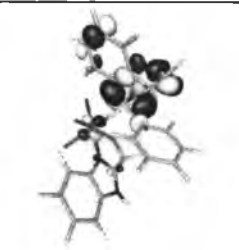
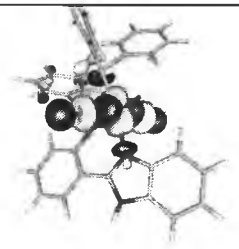
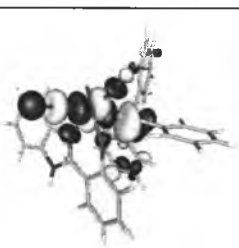
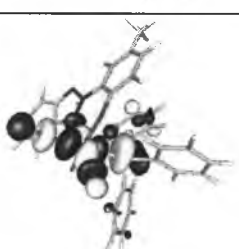
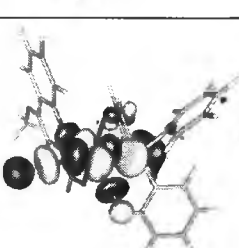
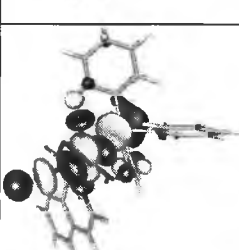
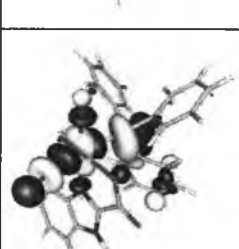
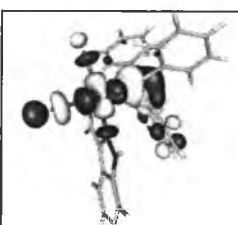
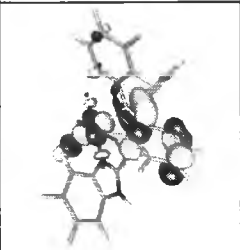
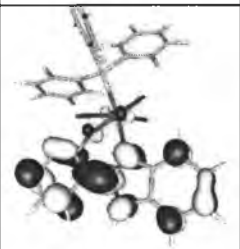
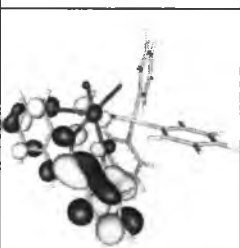
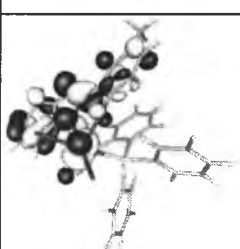
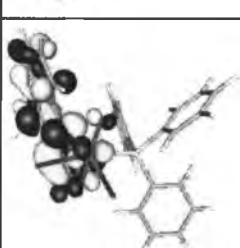
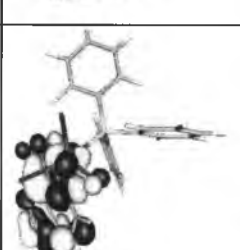
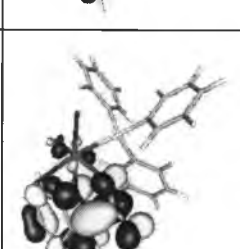
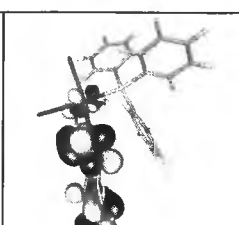
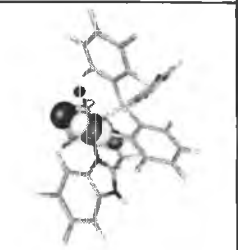
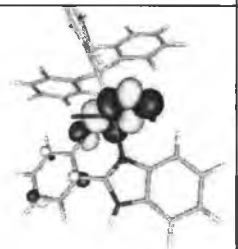
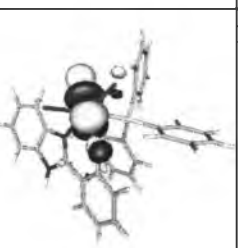
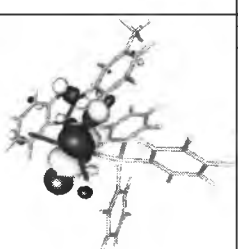
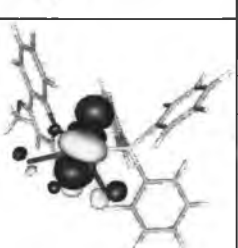
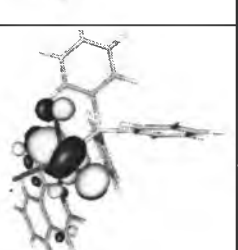
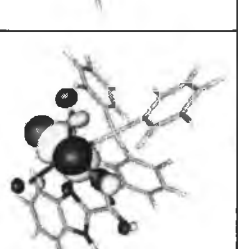
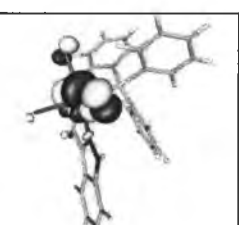
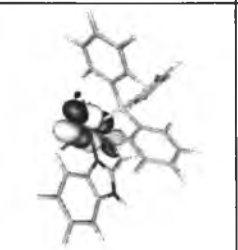
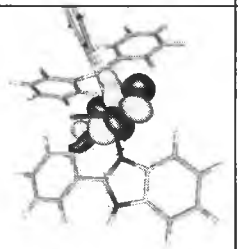
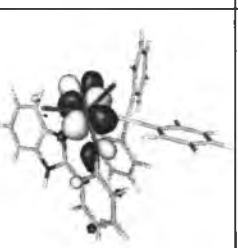
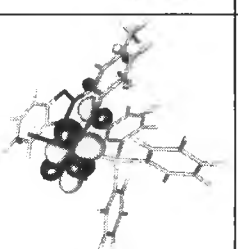
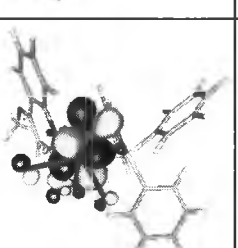
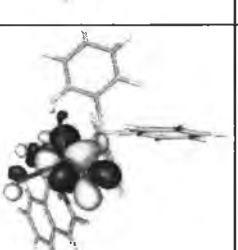
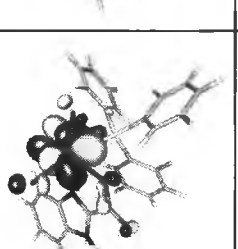
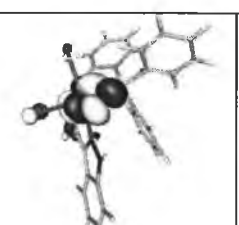
Energie kilku najwyższych energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$, *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$, *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$, *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)]$, *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(4\text{-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)]$, *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(1\text{-isoquin})(\text{PPh}_3)]$, *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)]$ i *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(3\text{-ind})(\text{PPh}_3)]$ prezentuje rysunek 6.17. Tabela 6.10 przedstawia kontury wybranych orbitali molekularnych dla tych układów. Natomiast charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla tych połączeń zawiera tabela 6.11.



Rysunek 6.17. Energie kilku powyżej energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższej energetycznych wirtualnych orbitali molekularnych dla kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

Tabela 6.10. Kontury wybranych orbitali molekularnych kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$.

<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- [ReOCl ₂ (hmbi)(PPh ₃)]	<i>trans</i> -Cl ₂ Cl- [ReOCl ₂ (hpbj)(PPh ₃)]	<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- [ReOCl ₂ (hpbj)(PPh ₃)]	<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- [ReOCl ₂ (hmbpt)(PPh ₃)]	<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (4- OMe-2-quin)(PPh ₃)]	<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (1- isoquin)(PPh ₃)]	<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (2- bim)(PPh ₃)]	<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (3- ind)(PPh ₃)]
							
L+8	L+8	L+8	L+8	L+8	L+8	L+8	L+8
							
L+7	L+7	L+7	L+7	L+7	L+7	L+7	L+7
							
L+6	L+6	L+6	L+6	L+6	L+6	L+6	L+6

							
L+3	L+3	L+3	L+3	L+3	L+3	L+3	L+3
							
L+2	L+2	L+2	L+2	L+2	L+2	L+2	L+2
							
L+1	L+1	L+1	L+1	L+1	L+1	L+1	L+1
							
LUMO	LUMO	LUMO	LUMO	LUMO	LUMO	LUMO	LUMO




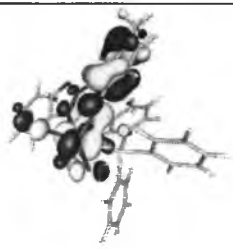
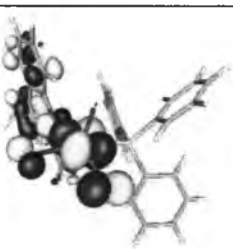

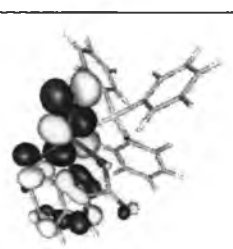
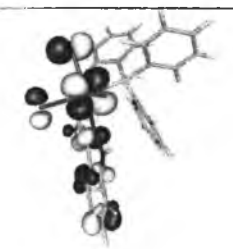
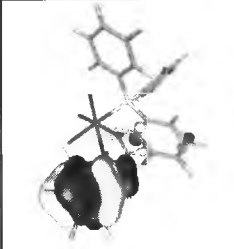
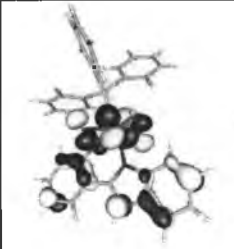

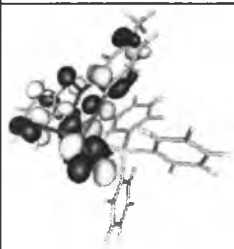
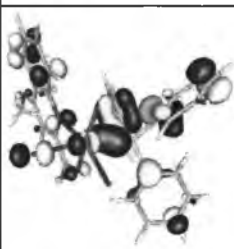
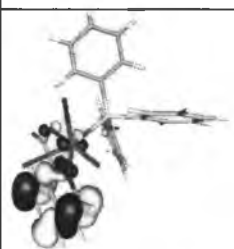
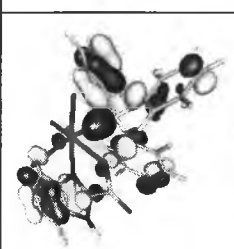
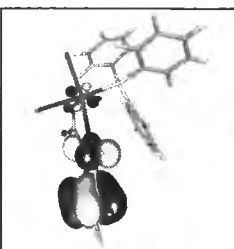

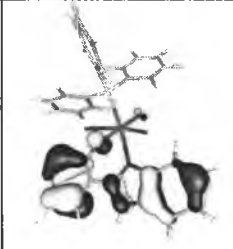

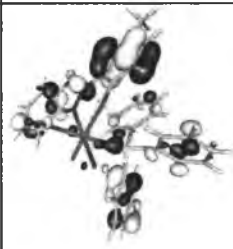
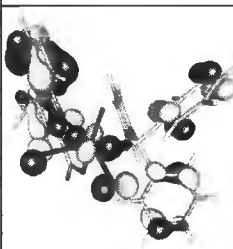
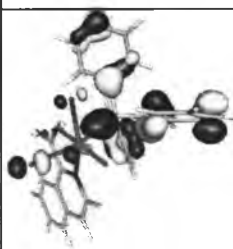
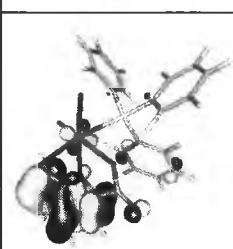

							
HOMO	HOMO	HOMO	HOMO	HOMO	HOMO	HOMO	HOMO
							
H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
							
H-2	H-2	H-2	H-2	H-2	H-2	H-2	H-2

Tabela 6.11. Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych kompleksów [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)].

MO	<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hmbi)(PPh ₃)]		<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbi)(PPh ₃)]		<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbi)(PPh ₃)]		<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hmpbt)(PPh ₃)]	
	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-0,85	$\pi^*(\text{PPh}_3)/\pi^*(\text{hmbi})$ 80% / 13%	-0,84	$\pi^*(\text{PPh}_3)/d$ 79% / 14%	-0,89	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-0,98	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+4	-1,02	$\pi^*(\text{hmbi})/\pi^*(\text{PPh}_3)$ 78% / 16%	-1,15	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,07	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,12	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+3	-1,14	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,52	d	-1,53	d	-1,71	d
L+2	-1,33	d	-1,60	$\pi^*(\text{hpbi})$	-1,61	$\pi^*(\text{hpbi})$	-2,34	$\pi^*(\text{hmpbt})/d/\pi(\text{O})$ 81% / 13% / 5%
L+1	-2,44	$d/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hmbi})$ 61% / 24% / 11%	-2,81	$d/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})$ 59% / 22% / 15%	-2,76	$d/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})$ 59% / 24% / 12%	-2,92	$d/\pi^*(\text{hmpbt})/\pi(\text{O})$ 50% / 26% / 20%
L	-2,87	$d/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hmbi})$ 60% / 25% / 9%	-3,01	$d/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})$ 60% / 27% / 8%	-2,93	$d/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})$ 59% / 24% / 12%	-3,11	$d/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hmpbt})$ 58% / 24% / 12%
H	-6,02	$d/\pi(\text{hmbi})/\pi(\text{Cl})$ 53% / 26% / 16%	-6,02	$\pi(\text{hpbi})/d/\pi(\text{Cl})$ 65% / 22% / 11%	-5,94	$\pi(\text{hpbi})/d/\pi(\text{Cl})$ 60% / 25% / 8%	-6,19	$\pi(\text{hmpbt})/d/\pi(\text{Cl})$ 54% / 26% / 10%
H-1	-6,67	$\pi(\text{hmbi})$	-6,25	$\pi(\text{hpbi})/d/\pi(\text{Cl})$ 50% / 30% / 17%	-6,30	$\pi(\text{hpbi})/d/\pi(\text{Cl})$ 58% / 27% / 12%	-6,43	$\pi(\text{hmpbt})/d/\pi(\text{Cl})$ 56% / 26% / 13%
H-2	-6,81	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hmbi})/\pi(\text{Cl})$ 63% / 27%	-6,62	$\pi(\text{hpbi})$	-6,59	$\pi(\text{hpbi})/\pi(\text{PPh}_3)$ 81% / 15%	-6,86	$\pi(\text{hmpbt})/\pi(\text{PPh}_3)$ 59% / 34%
H-3	-6,89	$\pi(\text{hmbi})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 62% / 19%	-6,72	$\pi(\text{hpbi})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 66% / 16% / 13%	-6,81	$\pi(\text{hpbi})/d/\pi(\text{Cl})$ 69% / 13% / 10%	-6,95	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hmpbt})$ 63% / 31%
H-4	-7,02	$\pi(\text{PPh}_3)$	-6,86	$\pi(\text{PPh}_3)$	-6,88	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{hpbi})$ 83% / 12%	-7,01	$\pi(\text{hmpbt})/\pi(\text{PPh}_3)$ 66% / 22%
H-5	-7,05	$\pi(\text{PPh}_3)$	-6,94	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,00	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,08	$\pi(\text{PPh}_3)$

Tabela 6.11. cd. Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$.

MO	$\text{cis-Cl}_2\text{Cl-ReOCl}_2(4\text{-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)$		$\text{cis-Cl}_2\text{Cl-ReOCl}_2(1\text{-isoquin})(\text{PPh}_3)$		$\text{cis-Cl}_2\text{Cl-ReOCl}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)$		$\text{cis-Cl}_2\text{Cl-ReOCl}_2(3\text{-ind})(\text{PPh}_3)$	
	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-1,19	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,22	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,09	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,09	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+4	-1,44	$\pi^*(4\text{-OMe-2-quin})$	-1,43	$\pi^*(1\text{-isoquin})$	-1,24	$\pi^*(\text{PPh}_3)$	-1,27	$\pi^*(\text{PPh}_3)$
L+3	-1,84	d	-1,82	d	-1,82	d	-1,86	d
L+2	-2,53	$\pi^*(4\text{-OMe-2-quin})/\text{d}$ 90% / 7%	-2,69	$\pi^*(1\text{-isoquin})/\text{d}$ 86% / 10%	-2,17	$\pi^*(2\text{-bim})$	-2,15	$\pi^*(3\text{-ind})$
L+1	-3,01	$\text{d}/\pi(\text{O})$ 61% / 24%	-2,99	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(1\text{-isoquin})$ 57% / 22% / 15%	-3,10	$\text{d}/\pi(\text{O})$ 61% / 24%	-3,08	$\text{d}/\pi(\text{O})$ 61% / 24%
L	-3,47	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(4\text{-OMe-2-quin})$ 56% / 24% / 12%	-3,49	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(1\text{-isoquin})$ 57% / 25% / 9%	-3,50	$\text{d}/\pi(\text{O})$ 59% / 26%	-3,59	$\text{d}/\pi(\text{O})$ 58% / 26%
H	-6,45	$\text{d}/\pi(\text{Cl})/\pi(4\text{-OMe-2-quin})$ 48% / 18% / 31%	-6,58	$\text{d}/\pi(\text{Cl})/\pi(1\text{-isoquin})$ 56% / 23% / 17%	-6,51	$\text{d}/\pi(2\text{-bim})/\pi(\text{Cl})$ 50% / 28% / 19%	-6,56	$\text{d}/\pi(3\text{-ind})/\pi(\text{Cl})$ 52% / 25% / 20%
H-1	-7,00	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(4\text{-OMe-2-quin})/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 67% / 20% / 7% / 5%	-6,89	$\pi(1\text{-isoquin})$	-7,06	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(2\text{-bim})$ 68% / 22%	-6,83	$\pi(3\text{-ind})$
H-2	-7,05	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})/\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 43% / 37% / 9% / 11%	-7,08	$\pi(\text{PPh}_3)/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 80% / 7% / 7%	-7,11	$\pi(2\text{-bim})/\pi(\text{PPh}_3)$ 79% / 15%	-7,09	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 83% / 7%
H-3	-7,18	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,19	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,13	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(2\text{-bim})$ 51% / 42%	-7,20	$\pi(\text{PPh}_3)$
H-4	-7,22	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,23	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,22	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(2\text{-bim})/\pi(\text{Cl})$ 68% / 21%	-7,25	$\pi(\text{PPh}_3)$
H-5	-7,32	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 91% / 6%	-7,33	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 93% / 6%	-7,25	$\pi(\text{PPh}_3)$	-7,33	$\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$ 91% / 6%

Szczegółowa analiza danych zawartych na rysunku 6.17 i w tabelach 6.10 i 6.11 pozwala dostrzec pewne różnice w strukturze elektronowej (odnośnie energii i charakteru orbitali molekularnych) związków kompleksowych $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ w zależności od rodzaju N,O-donorowego liganda.

W kompleksach $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ zawierających ligandy *hmbi*⁻ oraz N-heterocykliczne kwasy karboksylowe najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO ma w dużej mierze charakter metaliczny. Składa się z orbitalu $5d_{xy}$ atomu renu oraz orbitali $3p_\pi$ liganda chlorkowego i π -wiążących orbitali N,O-donorowego liganda chelatowego. Udział orbitalu $5d_{xy}$ centralnego atomu metalu w HOMO tej grupy związków w niewielkim stopniu zależy od rodzaju liganda chelatowego i przyjmuje wartości z przedziału od 48% (w kompleksie *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(4\text{-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)]$) do 56% (w związku *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(1\text{-isoquin})(\text{PPh}_3)]$). Orbitale molekularne od HOMO-1 do HOMO-5 mają albo mieszany charakter ($\pi(\text{N}-\text{O})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$) albo są całkowicie zlokalizowane na cząsteczce trifenylofosfiny PPh_3 lub na N,O-donorowym ligandzie. Udział orbitali $5d_{xy}$ atomu renu w tych orbitalach molekularnych nie przekracza 10%.

Natomiast w kompleksach $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ zawierających azolowe ligandy z fenolową grupą hydroksylową najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO ma dominujący charakter liganda chelatowego. Udział orbitalu $5d_{xy}$ atomu metalu w orbitalu HOMO tych związków wynosi zaledwie około 25% i jest porównywalny z wkładem jaki wnosi orbital $5d_{xy}$ do orbitalu molekularnego HOMO-1. W związkach tych charakter orbitali HOMO i HOMO-1 jest bardzo zbliżony. Składają się one w głównej mierze z orbitali π -wiążących liganda N,O-donorowego oraz w mniejszym stopniu z orbitali $5d_{xy}$ atomu renu i $3p_\pi$ atomu liganda chlorkowego. Niżej leżące zajęte orbitale molekularne kompleksów z azolowymi ligandami z fenolową grupą hydroksylową mają albo mieszany charakter ($\pi(\text{N}-\text{O})/\pi(\text{PPh}_3)/\pi(\text{Cl})$) albo zlokalizowane są na N,O-donorowym ligandzie lub na trifenylofosfinie. Wyraźny udział orbitali $2p_\pi$ tlenu terminalnego liganda okso jest widoczny w znacznie niższych energetycznych zajętych orbitalach molekularnych (H-11 i niższe).

Orbitale LUMO i LUMO+1 wszystkich związków $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ są zlokalizowane na orbitalach $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ atomu renu (50–61%), orbitalach $2p_\pi$ tlenu terminalnego liganda okso (20–27%) i π^* -antywiążących orbitalach liganda N–O (8–26%). Skład tych orbitali molekularnych wskazuje, że w dużym stopniu orbitale te mają charakter π^* -antywiążących orbitali molekularnych wiązania $\text{Re}=\text{O}$. W przypadku dwóch kompleksów *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(4\text{-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)]$ i *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(1\text{-isoquin})(\text{PPh}_3)]$ niewielki udział $\pi^*_{\text{Re}=\text{O}}$ jest widoczny również w orbitalu molekularnym LUMO+2. Orbital LUMO+2

kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)] jest w głównej mierze zlokalizowany na orbitalu $5d_{x^2-y^2}$ jonu centralnego. W przypadku pozostałych kompleksów [ReOCl₂(N-O)(PPh₃)] orbitale $5d_{x^2-y^2}$ wnoszą dominujący wkład w LUMO+3. Niewielki udział orbitalu $5d_{x^2-y^2}$ jonu centralnego jest również widoczny w LUMO+6 i LUMO+7 kompleksów *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(4-OMe-2-quin)(PPh₃)], *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(2-bim)(PPh₃)] i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(3-ind)(PPh₃)], a także w LUMO+7 i LUMO+8 kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(1-isoquin)(PPh₃)]. Natomiast orbitale $5d_z^2$ wnoszą wkład w wyżej leżące niezajęte orbitale molekularne. Pozostałe najniższe niezajęte orbitale molekularne mają głównie charakter π -antywiązacych orbitali cząsteczki PPh₃.

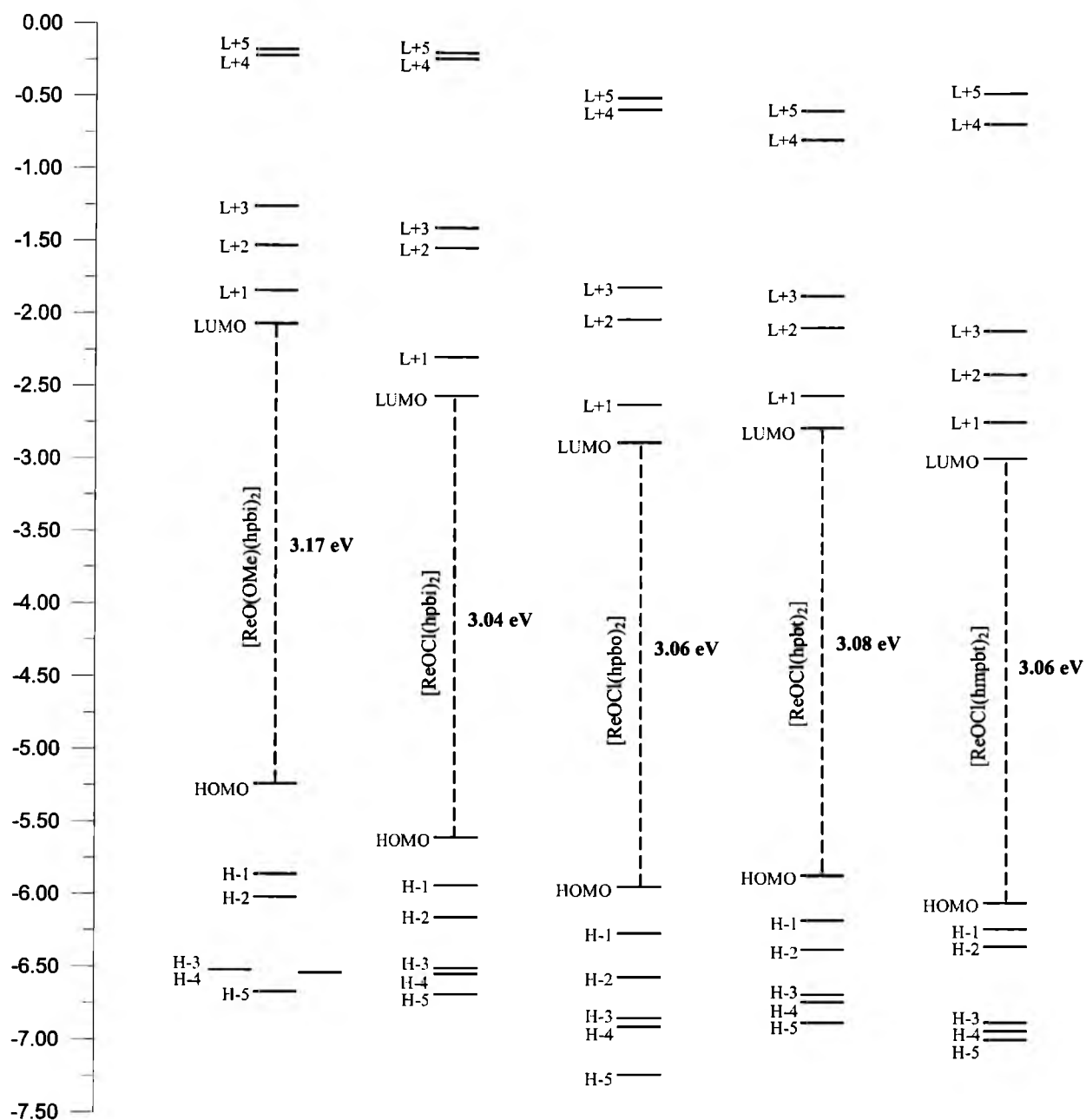
Analiza danych zawartych na rysunku 6.17 i w tabeli 6.11 pozwala dostrzec także pewne różnice odnośnie wartości energii zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych tych połączeń. Energia orbitalu HOMO w kompleksach zawierających ligandy z alkoholową i fenolową grupą hydroksylową jest wyższa niż energia HOMO w kompleksach zawierających ligandy z grupą karboksylową. Wzrostowi energii orbitali HOMO w kompleksach z ligandami z alkoholową i fenolową grupą hydroksylową odpowiada wzrost energii orbitali LUMO, w rezultacie czego różnica energii HOMO–LUMO w kompleksach [ReOCl₂(N-O)(PPh₃)] zmienia się w niewielkim stopniu. Nieco wyższą przerwę energetyczną HOMO–LUMO obserwuje się w trzech związkach *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)] (3.15 eV), *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(1-isoquin)(PPh₃)] (3.09 eV) i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmpbt)(PPh₃)] (3.08 eV), podczas gdy dla pozostałych kompleksów różnica energii HOMO–LUMO przyjmuje wartości z zakresu 2.97–3.01 eV.

Związki *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)], *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(4-OMe-2-quin)(PPh₃)] i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(2-bim)(PPh₃)] wyróżniają się spośród pozostałych, tym że orbital molekularny HOMO-1 ma wyraźnie niższą energię w stosunku do najwyższego zajętego orbitalu molekularnego HOMO (0.55–0.65 eV). Z kolei dla kompleksów *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)], *trans*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] obserwuje się dużą różnicę energii między orbitalami LUMO+1 a LUMO+2, podczas gdy dla wszystkich pozostałych związków tej grupy orbitale LUMO+1 i LUMO+2 mają zbliżoną energię. Interesującym jest również to, że nie zauważa się większych różnic pomiędzy energią i charakterem orbitali molekularnych izomerów *trans*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)]. Dla obydwu tych związków różnica energii HOMO–LUMO wynosi 3.01 eV, a charakter orbitali molekularnych jest zbliżony.

6.4.2. Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$


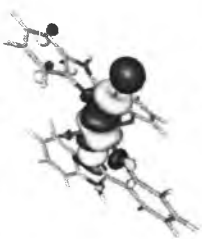







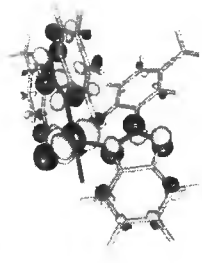




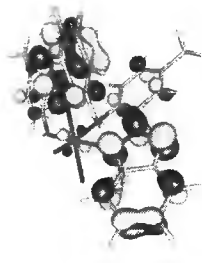
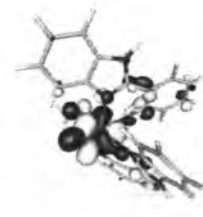



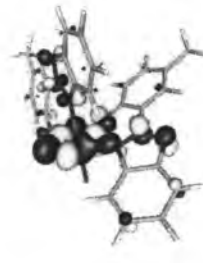
6.4.2.1. Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ z ligandami zawierającymi fenolową grupę hydroksylową

Energie kilku najwyższych energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$ zawierających N-heterocykliczne ligandy z fenolową grupą hydroksylową prezentuje rysunek 6.18. Tabela 6.12 przedstawia kontury wybranych orbitali molekularnych tych układów. Natomiast charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla tych połączeń zawiera tabela 6.13.



Rysunek 6.18. Energie kilku najwyżej energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniżej energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$.

Tabela 6.12. Kontury wybranych orbitali molekularnych kompleksów [ReO(OMe)(hpbi)₂], [ReOCl(hpbo)₂], [ReOCl(hpbi)₂], [ReOCl(hpbt)₂] i [ReOCl(hmpbt)₂].

[ReO(OMe)(hpbi) ₂]	[ReOCl(hpbi) ₂]	[ReOCl(hpbo) ₂]	[ReOCl(hpbt) ₂]	[ReOCl(hmpbt) ₂]
				
L+4	L+4	L+4	L+4	L+4
				
L+3	L+3	L+3	L+3	L+3
				
L+2	L+2	L+2	L+2	L+2
				
L+1	L+1	L+1	L+1	L+1

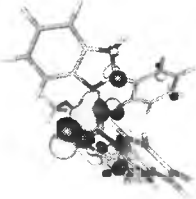
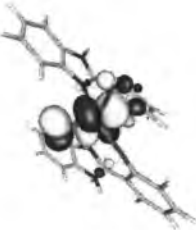


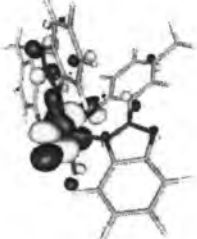
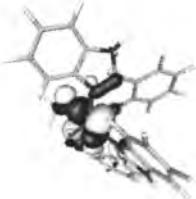
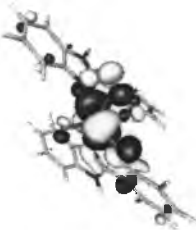






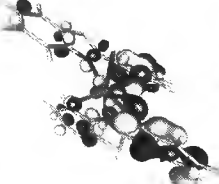
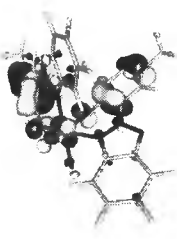
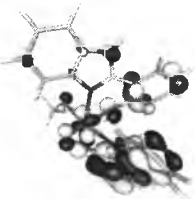


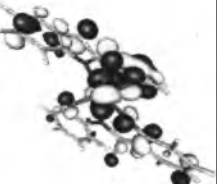
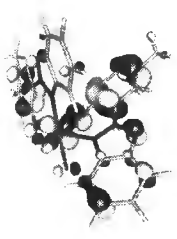
				
LUMO	LUMO	LUMO	LUMO	LUMO
				
HOMO	HOMO	HOMO	HOMO	HOMO
				
H-1	H-1	H-1	H-1	H-1
				
H-2	H-2	H-2	H-2	H-2

Tabela 6.13. Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych kompleksów [ReO(OMe)(hpbi)₂], [ReOCl(hpbi)₂], [ReOCl(hpbo)₂], [ReOCl(hpbt)₂] i [ReOCl(hmpbt)₂].

MO	[ReO(OMe)(hpbi) ₂]		[ReOCl(hpbi) ₂]		[ReOCl(hpbo) ₂]		[ReOCl(hpbt) ₂]		[ReOCl(hmpbt) ₂]	
	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-0,18	$\pi^*(\text{hpbi})$	-0,20	$\pi^*(\text{hpbi})/\text{d}$ 49% / 42%	-0,51	$\pi^*(\text{hpbo})/\text{d}$ 62% / 29%	-0,60	$\pi^*(\text{hpbt})$	-0,53	$\pi^*(\text{hmpbt})$
L+4	-0,22	$\pi^*(\text{hpbi})$	-0,24	d	-0,59	$\pi^*(\text{hpbo})/\text{d}$ 61%/32%	-0,80	d	-0,70	d
L+3	-1,26	$\pi^*(\text{hpbi})/\text{d}/\pi(\text{O})$ 65% / 24% / 8%	-1,41	$\pi^*(\text{hpbi})/\text{d}/\pi(\text{O})$ 83% / 12% / 5%	-1,82	$\pi^*(\text{hpbo})/\text{d}/\pi(\text{O})$ 76% / 17% / 6%	-1,88	$\pi^*(\text{hpbt})/\text{d}/\pi(\text{O})$ 66% / 24% / 9%	-2,14	$\pi^*(\text{hmpbt})/\text{d}/\pi(\text{O})$ 56% / 31% / 12%
L+2	-1,53	$\pi^*(\text{hpbi})$	-1,55	$\pi^*(\text{hpbi})$	-2,04	$\pi^*(\text{hpbo})$	-2,10	$\pi^*(\text{hpbt})$	-2,46	$\pi^*(\text{hmpbt})$
L+1	-1,84	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})/\pi(\text{OMe})$ 47% / 16% / 29% / 7%	-2,30	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})$ 52% / 20% / 28%	-2,63	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbo})$ 50% / 19% / 31%	-2,57	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbt})$ 48% / 18% / 34%	-2,77	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hmpbt})$ 41% / 16% / 44%
L	-2,07	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})$ 46% / 18% / 35%	-2,57	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbi})$ 54% / 23% / 19%	-2,89	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbo})$ 51% / 22% / 23%	-2,79	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hpbt})$ 46% / 20% / 31%	-3,01	$\text{d}/\pi(\text{O})/\pi^*(\text{hmpbt})$ 44% / 20% / 33%
H	-5,24	$\text{d}/\pi(\text{hpbi})/\pi(\text{OMe})$ 69% / 25% / 9%	-5,61	$\text{d}/\pi(\text{hpbi})/\pi(\text{Cl})$ 53% / 38% / 7%	-5,95	$\text{d}/\pi(\text{hpbo})/\pi(\text{Cl})$ 50% / 40% / 7%	-5,87	$\text{d}/\pi(\text{hpbt})/\pi(\text{Cl})$ 52% / 39% / 7%	-6,08	$\text{d}/\pi(\text{hmpbt})/\pi(\text{Cl})$ 47% / 44% / 7%
H-1	-5,86	$\pi(\text{hpbi})$	-5,94	$\pi(\text{hpbi})$	-6,27	$\pi(\text{hpbo})$	-6,18	$\pi(\text{hpbt})$	-6,28	$\pi(\text{hmpbt})$
H-2	-6,02	$\pi(\text{hpbi})/\text{d}$ 90% / 6%	-6,16	$\pi(\text{hpbi})/\text{d}$ 83% / 12%	-6,57	$\pi(\text{hpbo})/\text{d}/\pi(\text{Cl})$ 75% / 16% / 7%	-6,38	$\pi(\text{hpbt})/\text{d}$ 82% / 11%	-6,39	$\pi(\text{hmpbt})/\text{d}$ 85% / 11%
H-3	-6,52	$\pi(\text{hpbi})$	-6,51	$\pi(\text{hpbi})$	-6,85	$\pi(\text{hpbo})$	-6,69	$\pi(\text{hpbt})$	-6,94	$\pi(\text{hmpbt})$
H-4	-6,54	$\pi(\text{hpbi})$	-6,55	$\pi(\text{hpbi})$	-6,91	$\pi(\text{hpbo})$	-6,74	$\pi(\text{hpbt})$	-6,99	$\pi(\text{hmpbt})$
H-5	-6,67	$\pi(\text{hpbi})$	-6,69	$\pi(\text{hpbi})$	-7,24	$\pi(\text{hpbo})$	-6,88	$\pi(\text{hpbt})$	-7,06	$\pi(\text{hmpbt})$

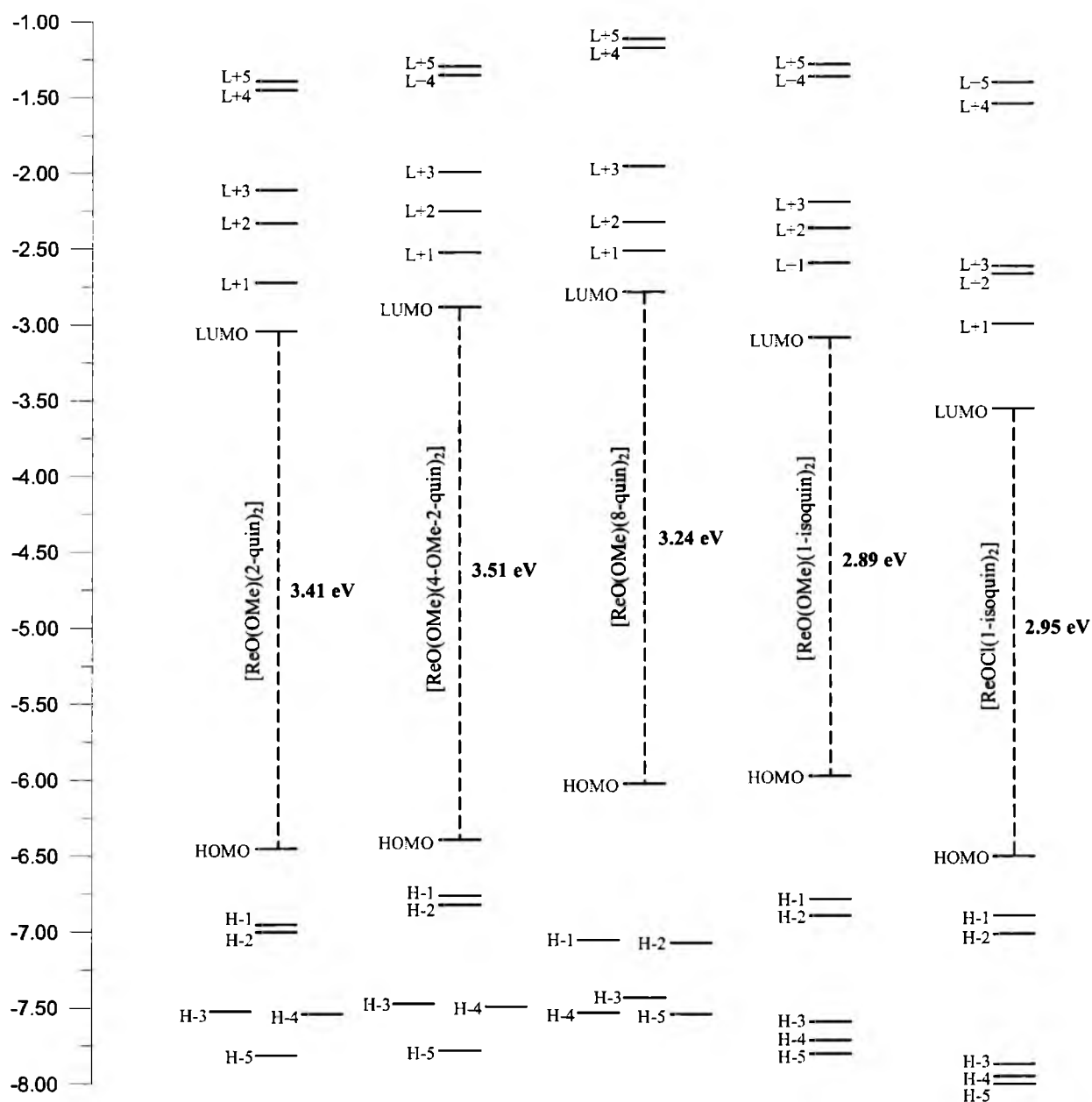
We wszystkich związkach kompleksowych $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ zawierających azolowe ligandy z fenolową grupą hydroksylową najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO ma w dużej mierze charakter metaliczny. Składa się z orbitalu $5d_{xy}$ atomu renu oraz orbitali π N,O-donorowego liganda chelatowego. Wkład pochodzący od orbitali $3p_\pi$ atomu chloru lub $2p_\pi$ tlenu liganda metokso nie przekracza 10%. Analiza danych zawartych w tabelach 6.12 i 6.13 pozwala stwierdzić, że udział orbitali $5d_{xy}$ atomu renu w najwyższym zajęтым orbitalu molekularnym HOMO chlorkowych kompleksów w niewielkim stopniu zależy od rodzaju liganda chelatowego i wynosi dla wszystkich tych związków około 50%. Zauważa się natomiast wpływ liganda X^- na skład procentowy orbitalu molekularnego HOMO w tych kompleksach. W przypadku kompleksu $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$, zawierającego ligand metokso zamiast jonu chlorkowego, obserwuje się wzrost charakteru metalicznego najwyższego zajętego orbitalu molekularnego. Udział orbitalu $5d_{xy}$ atomu renu w HOMO tego kompleksu wynosi 65%. Wzrostowi udziału charakteru metalicznego orbitalu HOMO w $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$ towarzyszy zmniejszenie udziału orbitali π N-O-donorowego liganda. Wynosi on 25%, podczas gdy udział orbitali π ligandów N-O-donorowych w HOMO dla kompleksów $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$ jest wyraźnie większy i waha się w granicach 38-43%.

Widoczny jest natomiast w tej grupie związków wpływ rodzaju N,O-donorowego liganda na energię najwyższego zajętego OM. W szeregu $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$ (-5.61 eV), $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ (-5.87 eV) i $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$ (-5.95 eV) energia orbitalu molekularnego HOMO maleje. Zmiany te można skorelować ze zmianami energii jonizacji azoli, wchodzących w skład ligandów 2-(2-hydroksyfenylo)-1H-benzimidazolu, 2-(2-hydroksyfenylo)benzotiazolu i 2-(2-hydroksyfenylo)benzoksazolu. W szeregu oksazol (9.83 eV), tiazol (9.50 eV) i imidazol (8.78 eV) obserwuje się spadek energii jonizacji [207]. Oderwanie elektronu z atomu lub cząsteczki związku chemicznego wymaga dostarczenia energii wyrażonej potencjałem jonizacji. Towarzyszy temu przeniesienie elektronu z najwyższego zajętego orbitalu molekularnego HOMO na orbital niewiążący, przy czym pobór energii jest tym mniejszy, im wyższa jest energia orbitalu HOMO. Azole są formalnie π -nadmiarowymi ligandami, ale nie wykazują cech wyraźnie związanych z nadmiarem i niedomiarem elektronów. Wynika to z faktu, że obok azotu typu pirolowego zawierają one drugi atom donorowy typu pirydynowego, a ich właściwości zależą od przewagi jednego z nich. Jeżeli przeważa wpływ azotu pirolowego, jak w przypadku benzimidazolu obserwuje się względnie niski potencjał jonizacji. Obniżenie energii jonizacji oksazolu w porównaniu z tiazolem jest konsekwencją efektu indukcyjnego [208]. Wzrostowi energii orbitali HOMO w szeregu $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$

odpowiada wzrost energii orbitali LUMO, w rezultacie czego różnica energii HOMO–LUMO w kompleksach $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$ w niewielkim stopniu zależy od rodzaju liganda N,O-donorowego i waha się w granicach 3.04–3.08 eV. Podobną wartość różnicy energii HOMO–LUMO obserwuje się dla $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$. Zastąpienie jonu chlorkowego w $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$ ligandem metokso powoduje wzrost energii orbitalu HOMO, energii orbitalu LUMO oraz wyraźny wzrost różnicy energii HOMO–LUMO. Ta ostatnia dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$ wynosi 3.17 eV, i jest wyższa o 0.13 eV w porównaniu z analogiem chlorkowym. Zauważa się również wzrost różnicy energii pomiędzy orbitalami HOMO a HOMO-1 w kompleksie $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$ (0.62 eV) w porównaniu z analogiem chlorkowym (0.33 eV). Dla pozostałych kompleksów różnica energii pomiędzy HOMO a HOMO–1 wynosi 0.32 eV dla $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$, 0.31 eV dla $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ i 0.20 eV dla $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$. We wszystkich kompleksach $[\text{ReOX}(\text{N–O})_2]$ zawierających azolowe ligandy z fenolową grupą hydroksylową orbital HOMO-1 jest zlokalizowany na ligandzie N,O-donorowym. Orbitale π ligandów N,O-donorowych wnoszą również główny wkład w orbitale od HOMO-2 do HOMO-8. W orbitalach HOMO-2 tych kompleksów obserwuje się nieznaczny udział orbitali $5d_{xy}$ atomu centralnego – w kompleksach chlorkowych wynosi około 13%, a w związku $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$ jest niższy i wynosi 6%. Znaczny udział orbitali $2p_\pi$ terminalnego liganda okso jest widoczny w znacznie niżej zajętych energetycznych orbitalach molekularnych tych kompleksów (od HOMO-10 do HOMO-15). Orbitale LUMO i LUMO+1 w kompleksach $[\text{ReOX}(\text{N–O})_2]$ są zlokalizowane odpowiednio na orbitalach $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ atomu renu (~47%), orbitalach $2p_\pi$ tlenu (16-23%) oraz na π^* -antywiążących orbitalach liganda N–O (19–44%). W dużym stopniu orbitale te mają charakter antywiążących orbitali molekularnych wiązania $\pi^*_{\text{Re=O}}$. Udział orbitali $5d_{xz}$ atomu centralnego widoczny jest również w LUMO+3 kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N–O})_2]$, ale w tym przypadku nie jest to wkład dominujący, poniżej 25%. Orbitale $5d_x^2 - y^2$ i $5d_z^2$ atomu centralnego stanowią dominujący udział odpowiednio w orbitalach molekularnych LUMO+4 oraz LUMO+13, LUMO+14. Pozostałe najniższe niezajęte orbitale molekularne mają głównie charakter π -antywiążących orbitali ligandów N–O.


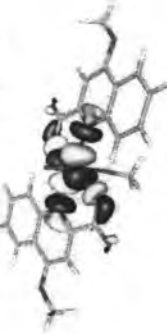






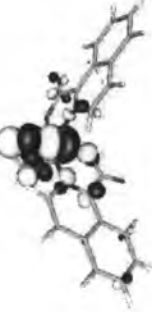


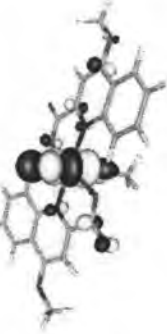

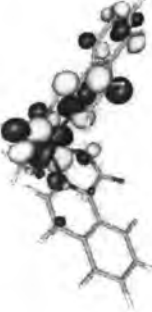
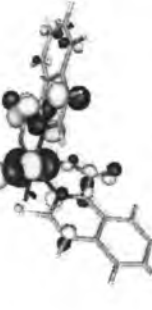




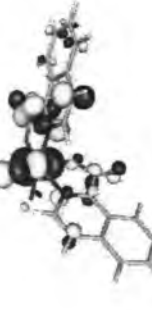
6.4.2.2. Kompleksy $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ z ligandami zawierającymi grupę karboksylową

Energie kilku najwyższych energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów zawierających w sferze koordynacyjnej ligandy oparte na pierścieniu chinolinowym i izochinolinowym $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ i $[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$ prezentuje rysunek 6.19. Tabela 6.14 przedstawia kontury wybranych orbitali molekularnych tych układów. Natomiast charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla tych połączeń zawiera tabela 6.15.



Rysunek 6.19. Energie kilku najwyższych energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ i $[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$.

Tabela 6.14. Kontury wybranych orbitali molekularnych kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ i $[\text{ReOC}(\text{1-isoquin})_2]$.

$[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$	$[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$	$[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$	$[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$	$[\text{ReOC}(\text{1-isoquin})_2]$
				
L+7	L+7	L+8	L+8	L+6
				
L+3	L+3	L+3	L+3	L+3
				
L+2	L+2	L+2	L+2	L+2
				
L+1	L+1	L+1	L+1	L+1




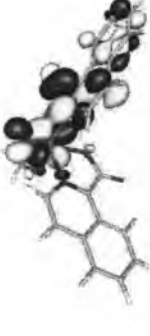
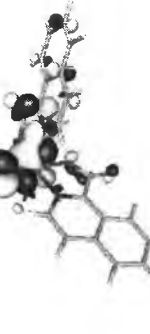



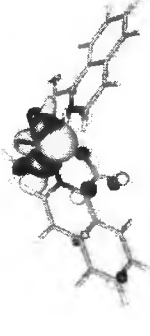
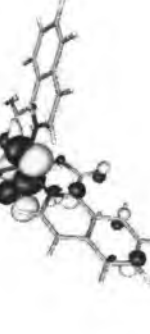
				
LUMO	LUMO	LUMO	LUMO	LUMO
				
HOMO	HOMO	HOMO	HOMO	HOMO

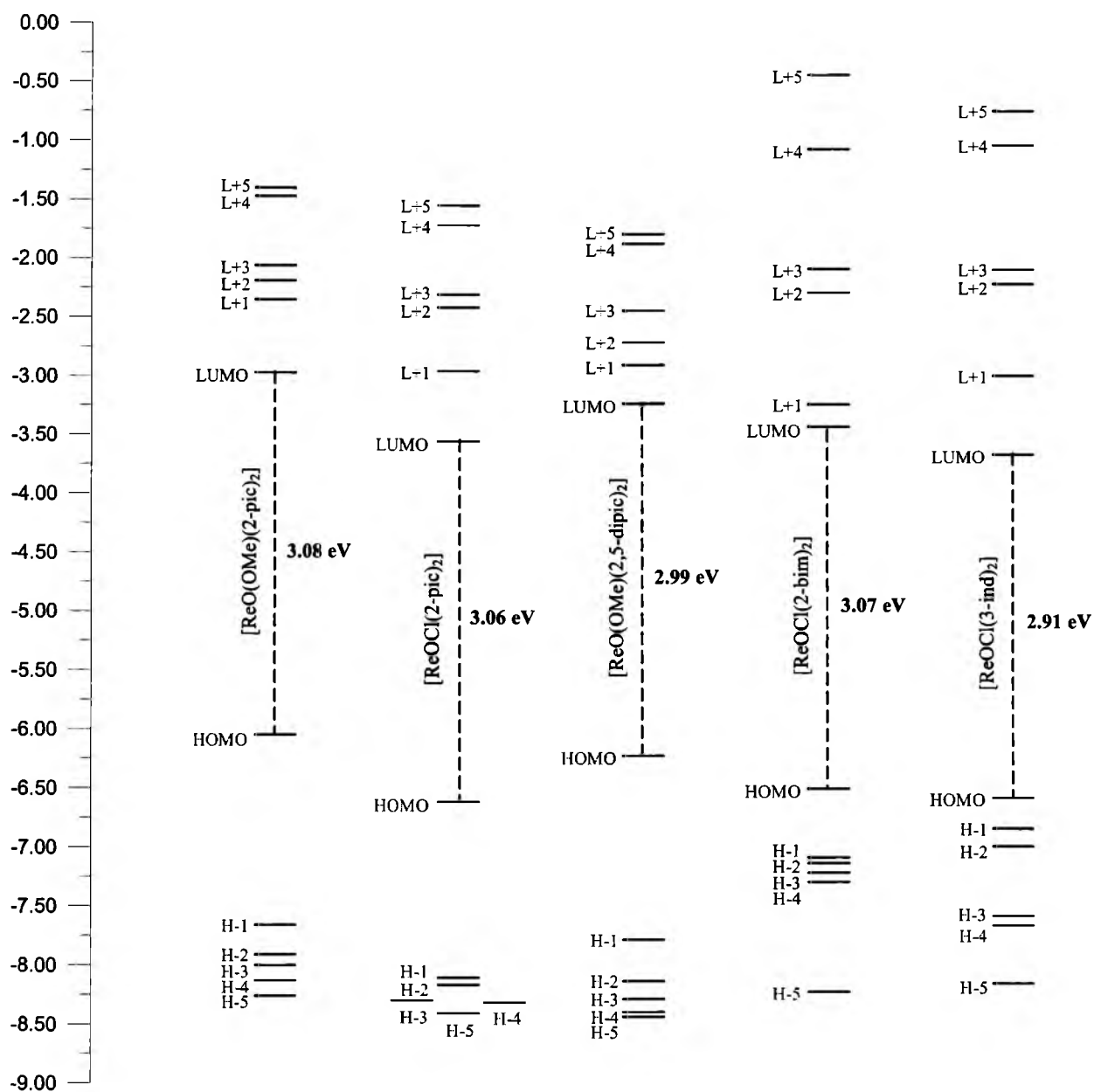
Tabela 6.15. Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla kompleksów
[ReO(OMe)(2-quin)]₂, [ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)]₂, [ReO(OMe)(8-quin)]₂, [ReO(OMe)(1-isoquin)]₂ i [ReOCl(1-isoquin)]₂.

MO	[ReO(OMe)(2-quin)] ₂		[ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)] ₂		[ReO(OMe)(8-quin)] ₂		[ReO(OMe)(1-isoquin)] ₂		[ReOCl(1-isoquin)] ₂	
	E/ev	Charakter	E/ev	Charakter	E/ev	Charakter	E/ev	Charakter	E/ev	Charakter
L+5	-1,39	$\pi^*(2\text{-quin})$	-1,29	$\pi^*(4\text{-OMe-2-quin})$	-1,11	$\pi^*(8\text{-quin})$	-1,28	$\pi^*(1\text{-isoquin})$	-1,40	$\pi^*(1\text{-isoquin})$
L+4	-1,45	$\pi^*(2\text{-quin})$	-1,35	$\pi^*(4\text{-OMe-2-quin})$	-1,17	$\pi^*(8\text{-quin})$	-1,36	$\pi^*(1\text{-isoquin})/d$	-1,54	$\pi^*(1\text{-isoquin})$
L+3	-2,11	$\pi^*(2\text{-quin})/d/\pi(O)$ 47% / 36% / 12%	-1,99	$\pi^*(4\text{-OMe-2-quin})/d/\pi(O)$ 54% / 32% / 10%	-1,95	$\pi^*(8\text{-quin})/d/\pi(O)$ 42% / 40% / 13%	-2,19	$d/\pi(O)/\pi^*(1\text{-isoquin})/\pi(OMe)$ 50% / 19% / 24% / 7%	-2,61	$\pi^*(1\text{-isoquin})/d/\pi(O)$ 61% / 30% / 19%
L+2	-2,33	$d/\pi(O)/\pi^*(2\text{-quin})/\pi(OMe)$ 57% / 22% / 13% / 9%	-2,25	$d/\pi(O)/\pi^*(4\text{-OMe-2-quin})/\pi(OMe)$ 52% / 20% / 20% / 8%	-2,32	$d/\pi(O)/\pi^*(8\text{-quin})/\pi(OMe)$ 45% / 18% / 29% / 8%	-2,36	$\pi^*(1\text{-isoquin})/d/\pi(O)$ 52% / 35% / 12%	-2,66	$\pi^*(1\text{-isoquin})/d/\pi(O)$ 77% / 16% / 7%
L+1	-2,72	$\pi^*(2\text{-quin})$ 95%	-2,52	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})/d$ 87% / 9%	-2,51	$\pi^*(8\text{-quin})/d$ 91% / 6%	-2,59	$\pi^*(1\text{-isoquin})/d$ 90% / 8%	-2,99	$\pi^*(1\text{-isoquin})/d/\pi(O)$ 52% / 32% / 14%
L	-3,04	$\pi^*(2\text{-quin})/d/\pi(O)/\pi(OMe)$ 58% / 23% / 12% / 7%	-2,88	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})/d/\pi(O)/\pi(OMe)$ 52% / 28% / 14% / 7%	-2,78	$\pi^*(8\text{-quin})/d/\pi(O)/\pi(OMe)$ 57% / 25% / 12% / 6%	-3,08	$\pi^*(1\text{-isoquin})/d/\pi(O)$ 61% / 26% / 12%	-3,55	$d/\pi(O)/\pi^*(1\text{-isoquin})$ 44% / 20% / 33%
H	-6,45	$d/\pi(2\text{-quin})$ 81% / 18%	-6,39	$d/\pi(4\text{-OMe-2-quin})$ 81% / 18%	-6,02	$d/\pi(8\text{-quin})$ 75% / 24%	-5,97	$d/\pi(1\text{-isoquin})/\pi(OMe)$ 66% / 21% / 12%	-6,50	$d/\pi(1\text{-isoquin})/\pi(Cl)$ 60% / 25% / 14%
H-1	-6,95	$\pi(2\text{-quin})$	-6,76	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})$	-7,05	$\pi(8\text{-quin})$	-6,78	$\pi(1\text{-isoquin})$	-6,89	$\pi(1\text{-isoquin})$
H-2	-7,00	$\pi(2\text{-quin})$	-6,82	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})$	-7,07	$\pi(8\text{-quin})$	-6,89	$\pi(1\text{-isoquin})$	-7,01	$\pi(1\text{-isoquin})$
H-3	-7,52	$\pi(2\text{-quin})$ 100%	-7,47	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})$ 100%	-7,43	$\pi(8\text{-quin})/\pi(OMe)$ 85% / 13%	-7,59	$\pi(OMe)/\pi(1\text{-isoquin})$ 66% / 23%	-7,87	$\pi(1\text{-isoquin})/\pi(Cl)$ 89% / 10%
H-4	-7,54	$\pi(2\text{-quin})$	-7,49	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})$	-7,53	$\pi(8\text{-quin})$	-7,71	$\pi(1\text{-isoquin})$	-7,95	$\pi(1\text{-isoquin})$
H-5	-7,81	$\pi(2\text{-quin})/\pi(OMe)$ 77% / 19%	-7,78	$\pi(4\text{-OMe-2-quin})/\pi(OMe)$ 73% / 23%	-7,54	$\pi(8\text{-quin})$	-7,80	$\pi(1\text{-isoquin})/\pi(OMe)$	-8,00	$\pi(1\text{-isoquin})$

Najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi (tabele 6.14 i 6.15), podobnie jak w przypadku związków omawianych w rozdziale 6.4.2.1, wykazuje silnie metaliczny charakter. W porównaniu jednak z kompleksami $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$, $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$ obserwuje się wzrost udziału procentowego orbitalu $5d_{xy}$ w orbitalu molekularnym HOMO związków przedstawionych w tabelach 6.14 i 6.15. W tej grupie związków zauważa się również pewne różnice w składzie orbitalu molekularnego HOMO w zależności od geometrii kompleksu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$. Silniejszy charakter metaliczny orbitalu HOMO stwierdza się w przypadku związków z liniowym ugrupowaniem $\{\text{O}=\text{Re}-\text{X}\}^{2+}$. Z kolei, udział orbitali π ligandów N-O-donorowych w najwyższym zajęтым orbitalu molekularnym nie zmienia się w zależności od geometrii kompleksu, jest porównywalny dla związków o geometrii A oraz D. W porównaniu jednak z kompleksami $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$ zawierającymi ligandy z fenolową grupą hydroksylową zauważa się wzrost udziału orbitali π liganda X^- (chlorkowego lub metokso). We wszystkich tych związkach udział orbitali np_π liganda X^- jest większy od 10%. Interesującym jest również, że różnica energii HOMO–LUMO w kompleksach $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ z ugrupowaniem liniowym $\{\text{O}=\text{Re}-\text{X}\}^{2+}$ jest wyraźnie większa w porównaniu z kompleksami $[\text{ReOX}(1\text{-isoquin})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$), w których ugrupowanie $\{\text{O}=\text{Re}-\text{X}\}^{2+}$ przyjmuje geometrię kątową. Z kolei, z porównania różnicy energii HOMO–LUMO w kompleksach $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ wynika, że wprowadzenie dodatkowego podstawnika elektrodonorowego grupy metoksyłowej $-\text{OMe}$ do liganda 2-quin powoduje wzrost różnicy energii HOMO–LUMO o 0.10 eV. Podobnie jak w przypadku kompleksów $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$ zawierających ligandy z fenolową grupą alkoholową niżej energetyczne zajęte orbitale molekularne (od HOMO–1 do HOMO–4) kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ i $[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$ mają w głównej mierze charakter orbitali π N-O-donorowych ligandów. Tylko w przypadku związku $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ orbital HOMO–3 jest zlokalizowany w dużym stopniu na orbitalach $2p_\pi$ tlenu liganda metokso (66%). Orbitale $2p_\pi$ tlenu liganda metokso wnoszą także dominujący wkład w orbital molekularny HOMO–6 kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ (65%) oraz HOMO–8 kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ (56%) i $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ (62%). Z kolei, udział orbitali $2p_\pi$ terminalnego liganda okso jest widoczny w znacznie niżej zajętych energetycznych orbitalach molekularnych (od HOMO–9 do HOMO–15). Udział

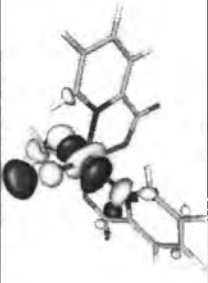
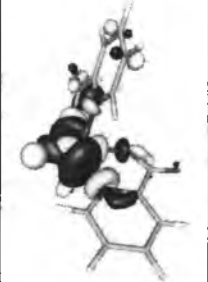
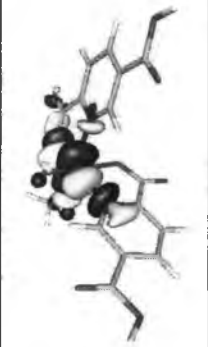
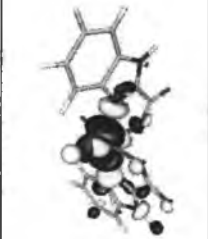
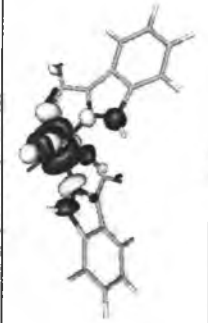
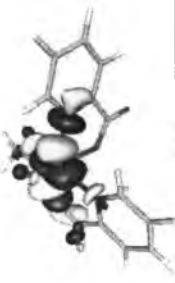

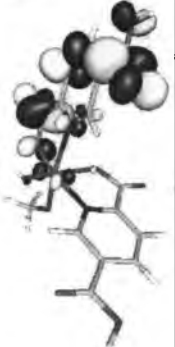
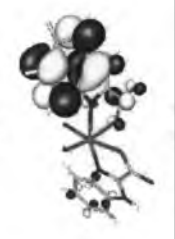
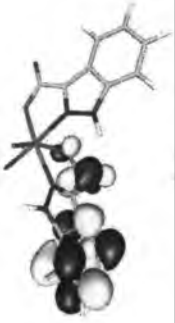
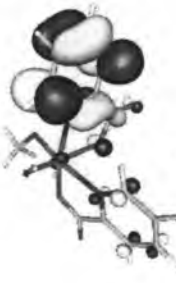



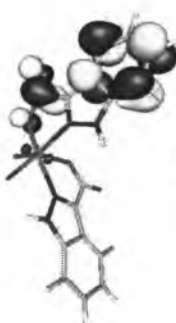
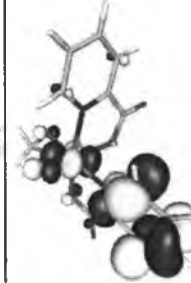
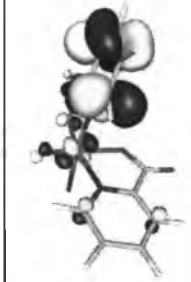
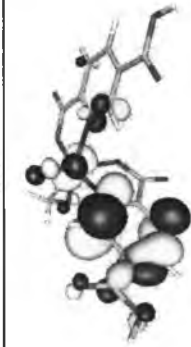
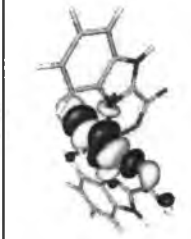
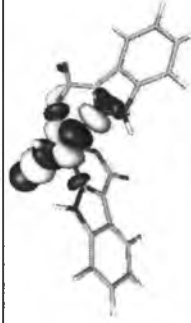
orbitali $5d_{xz}$, $5d_{yz}$ atomu renu, $2p_{\pi}$ tlenu terminalnego liganda okso i π^* -antywiązących orbitali N–O-donorowych ligandów jest widoczny w najniższych niezajętych orbitalach molekularnych LUMO, LUMO+2 i LUMO+3 kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ oraz LUMO, LUMO+1, LUMO+2 i LUMO+3 kompleksu $[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$. W przypadku kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ w skład tych orbitali molekularnych wchodzi również orbitale $2p_{\pi}$ tlenu liganda metokso. W dużym stopniu orbitale te mają charakter antywiązących orbitali molekularnych wiązania $\pi^*_{\text{Re=O}}$. Orbital $5d_{x^2-y^2}$ atomu centralnego stanowi udział dominujący w orbitalu molekularnym LUMO+7 dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$, w orbitalu molekularnym LUMO+8 dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ oraz w orbitalu molekularnym LUMO+6 dla kompleksu $[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$. Niższe niezajęte orbitale molekularne mają w dużej mierze charakter π -antywiązących orbitali ligandów N–O.

Energie kilku najwyższej energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższej energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów zawierających w sferze koordynacyjnej ligandy oparte na pierścieniu pirydynowym, benzimidazolowym i indazolowym $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ prezentuje rysunek 6.20. Tabela 6.16 przedstawia kontury wybranych orbitali molekularnych tych układów. Natomiast energie i charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla tych połączeń zawiera tabela 6.17.



Rysunek 6.20. Energie kilku najwyższych energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów [ReO(OMe)(2-pic)₂], [ReOC(2-pic)₂], [ReO(OMe)(2,5-dipic)₂], [ReOCl(2-bim)₂] i [ReOCl(3-ind)₂].

Tabela 6.16. Kontury wybranych orbitali molekularnych kompleksów [ReO(OMe)(2-pic)₂], [ReO(OMe)(2,5-dipic)₂], [ReOCl(2-pic)₂], [ReOCl(2,5-dipic)₂], [ReOCl(2-bim)₂] i [ReOCl(3-ind)₂].

[ReO(OMe)(2-pic) ₂]	[ReOCl(2-pic) ₂]	[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]	[ReOCl(2-bim) ₂]	[ReOCl(3-ind) ₂]
 L+7	 L+7	 L+8	 L+9	 L+9
 L+6	 L+6	 L+6	 L+6	 L+6
 L+5	 L+5	 L+5	 L+5	 L+5
 L+4	 L+4	 L+4	 L+4	 L+4



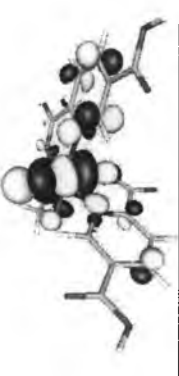

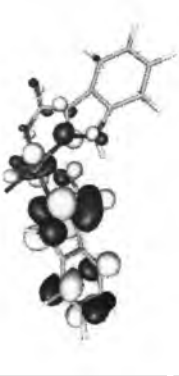
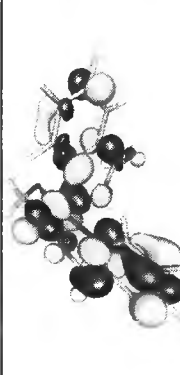
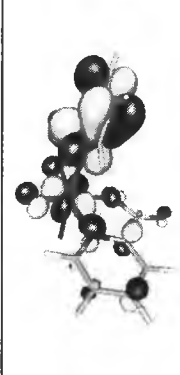
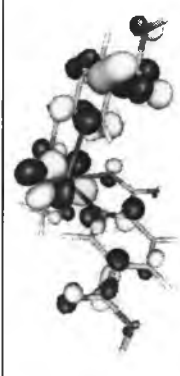
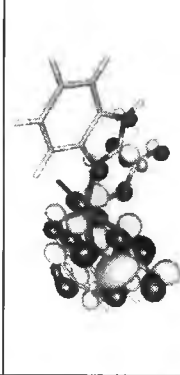
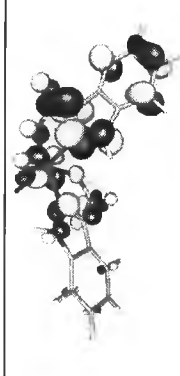
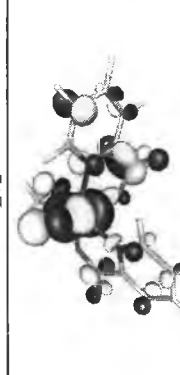
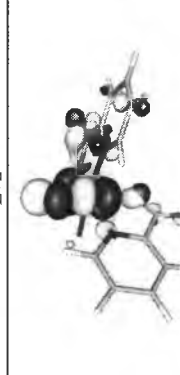
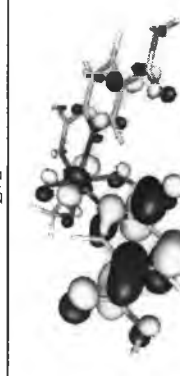
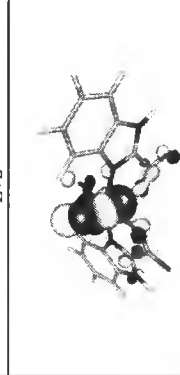
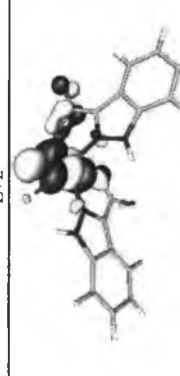
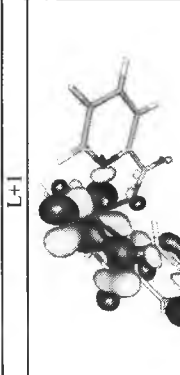
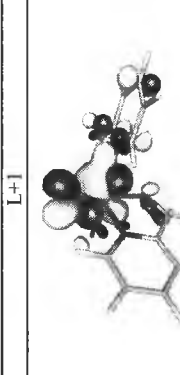
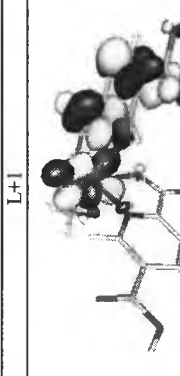
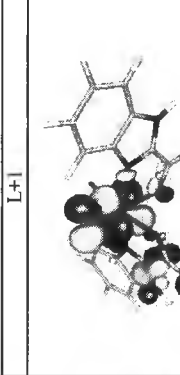
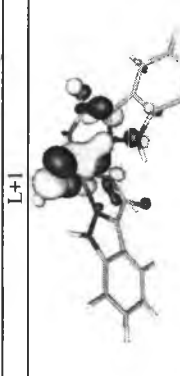
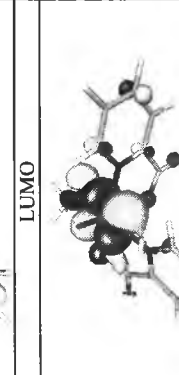
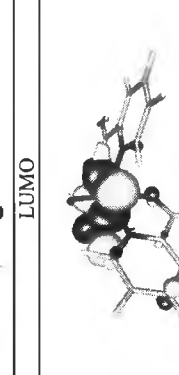
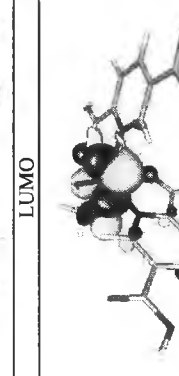
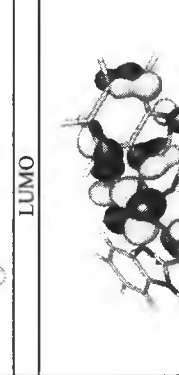
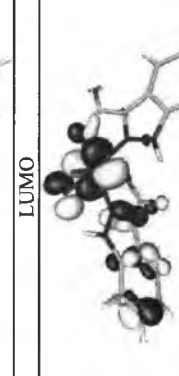
 L+3	 L+3	 L+3	 L+3	 L+3
 L+2	 L+2	 L+2	 L+2	 L+2
 L+1	 L+1	 L+1	 L+1	 L+1
 LUMO	 LUMO	 LUMO	 LUMO	 LUMO
 HOMO	 HOMO	 HOMO	 HOMO	 HOMO

Tabela 6.17. Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla kompleksów [ReO(OMe)(2-pic)₂], [ReO(OMe)(2,5-dipic)₂], [ReOC(2-bim)₂] i [ReOC(3-ind)₂].

MO	[ReO(OMe)(2-pic) ₂]		[ReOC(2-pic) ₂]		[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]		[ReOC(2-bim) ₂]		[ReOC(3-ind) ₂]	
	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-1,40	$\pi^*(2\text{-pic})$	-1,55	$\pi^*(2\text{-pic})$	-1,80	$\pi^*(2,5\text{-dipic})/d$ 82% / 13%	-0,45	$\pi^*(2\text{-bim})$	-0,76	$\pi^*(3\text{-ind})$
L+4	-1,47	$\pi^*(2\text{-pic})/d$ 86% / 10%	-1,72	$\pi^*(2\text{-pic})$	-1,88	$\pi^*(2,5\text{-dipic})/d$ 88% / 9%	-1,08	d	-1,05	d
L+3	-2,06	$\pi^*(2\text{-pic})/d$ 78% / 15%	-2,31	$\pi^*(2\text{-pic})/d$ 92% / 7%	-2,45	$d/\pi(O)/\pi^*(2,5\text{-dipic})$ 45% / 17% / 34%	-2,10	$\pi^*(2\text{-bim})$	-2,11	$\pi^*(3\text{-ind})/d$ 91% / 8%
L+2	-2,19	$\pi^*(2\text{-pic})/d/\pi(O)$ 76% / 18% / 6%	-2,42	$\pi^*(2\text{-pic})/d$ 83% / 14%	-2,72	$\pi^*(2,5\text{-dipic})/d/\pi(O)$ 59% / 29% / 10%	-2,30	$\pi^*(2\text{-bim})/d$ 88% / 9%	-2,23	$\pi^*(3\text{-ind})/d$ 86% / 11%
L+1	-2,35	$d/\pi(O)/\pi^*(2\text{-pic})$ 41% / 15% / 39%	-2,96	$d/\pi(O)/\pi^*(2\text{-pic})$ 51% / 21% / 26%	-2,91	$\pi^*(2,5\text{-dipic})/d$ 89% / 8%	-3,25	$d/\pi(O)/\pi^*(2\text{-bim})$ 59% / 24% / 13%	-3,01	$d/\pi(O)/\pi^*(3\text{-ind})$ 57% / 23% / 18%
L	-2,97	$d/\pi(O)/\pi^*(2\text{-pic})$ 43% / 18% / 37%	-3,56	$d/\pi(O)/\pi^*(2\text{-pic})$ 51% / 23% / 22%	-3,24	$d/\pi(O)/\pi^*(2,5\text{-dipic})$ 23% / 11% / 65%	-3,44	$d/\pi(O)/\pi^*(2\text{-bim})$ 52% / 23% / 24%	-3,68	$d/\pi(O)/\pi^*(3\text{-ind})$ 49% / 23% / 25%
H	-6,05	$d/\pi^*(2\text{-pic})/\pi(OMe)$ 69% / 18% / 13%	-6,62	$d/\pi(2\text{-pic})/\pi(Cl)$ 65% / 17% / 17%	-6,23	$d/\pi(2,5\text{-dipic})/\pi(OMe)$ 68% / 17% / 13%	-6,51	$d/\pi(2\text{-bim})/\pi(Cl)$ 51% / 36% / 13%	-6,59	$d/\pi(3\text{-ind})/\pi(Cl)$ 53% / 35% / 12%
H-1	-7,66	$\pi(OMe)/\pi(O)/\pi(2\text{-pic})$ 74% / 9% / 15%	-8,11	$\pi(2\text{-pic})$	-7,79	$\pi(OMe)/\pi(O)/\pi(2,5\text{-dipic})$ 75% / 9% / 13%	-7,09	$\pi(2\text{-bim})$	-6,85	$\pi(3\text{-ind})$
H-2	-7,91	$\pi(2\text{-pic})$	-8,17	$\pi(2\text{-pic})/\pi(Cl)$ 91% / 7%	-8,14	$\pi(2,5\text{-dipic})$	-7,14	$\pi(2\text{-bim})$	-7,00	$\pi(3\text{-ind})$
H-3	-8,00	$\pi(2\text{-pic})$	-8,30	$\pi(2\text{-pic})/\pi(Cl)$ 69% / 30%	-8,29	$\pi(2,5\text{-dipic})$	-7,22	$\pi(2\text{-bim})$	-7,59	$\pi(3\text{-ind})/\pi(Cl)$ 82% / 12%
H-4	-8,13	$\pi(2\text{-pic})$	-8,32	$\pi(2\text{-pic})$	-8,40	$\pi(2,5\text{-dipic})$	-7,30	$\pi(2\text{-bim})$	-7,67	$\pi(3\text{-ind})$
H-5	-8,26	$\pi(2\text{-pic})$	-8,41	$\pi(Cl)/\pi(2\text{-pic})$	-8,44	$\pi(2,5\text{-dipic})$	-8,23	$\pi(Cl)/\pi(2\text{-bim})$ 49% / 48%	-8,16	$\pi(3\text{-ind})$

Analiza danych zawartych na rysunku 6.20 i w tabelach 6.16 i 6.17 pozwala zauważyć pewne różnice pomiędzy kompleksami z kwasami karboksylowymi opartymi na pierścieniu pirydynowym a związkami zawierającymi kwas chinolino-2-karboksylowy, kwas 4-metoksychinolino-2-karboksylowy, kwas chinolino-8-karboksylowy, kwas izochinolino-1-karboksylowy, kwas benzimidazolo-2-karboksylowy i indazolo-3-karboksylowy. Związki $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$ wyróżnia to, że orbital HOMO-1 ma wyraźnie niższą energię w stosunku do najwyższego zajętego orbitalu molekularnego HOMO (o około 1,55 eV). Dla pozostałych związków przedstawionych na rysunku 6.20 i dla większości dyskutowanych powyżej kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ różnica energetyczna HOMO–HOMO-1 jest stosunkowo mała. Wyraźniejsze obniżenie energii orbitalu HOMO-1 w stosunku do energii orbitalu HOMO zaobserwowano jedynie w kompleksie $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$, gdzie różnica energii HOMO–HOMO-1 wynosiła 1.03 eV.

W przypadku związków przedstawionych na rysunku 6.20 obserwuje się także wyraźne różnice w charakterze orbitalu HOMO-1 w zależności od rodzaju liganda X^- (chlorkowego lub metokso). W kompleksach $[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ orbital molekularny HOMO-1 jest w głównej mierze zlokalizowany na orbitalach π ligandów N–O-donorowych. Natomiast w związkach $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$ orbital molekularny HOMO-1 ma mieszany charakter z dominującym udziałem orbitalu $2p_\pi$ tlenu liganda metokso (74%), i niewielkim wkładem pochodzącym od orbitalu $2p_\pi$ tlenu terminalnego liganda okso (9%) i orbitalu π liganda chelatowego (14%).

Najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$, podobnie jak i w przypadku wcześniej dyskutowanych połączeń typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, ma w dużej mierze charakter metaliczny i składa się z orbitalu $5d_{xy}$ atomu renu i orbitali typu π N–O-donorowych ligandów. W kompleksach $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ zawierających w sferze koordynacji N-heterocykliczne kwasy karboksylowe oparte na pierścieniu pirydynowym udział orbitali $5d_{xy}$ atomu renu w HOMO wynosi około 67% i jest to wartość porównywalna z wartościami stwierdzonymi dla kompleksów *cis*- $[\text{ReOX}(1\text{-isoquin})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$). Dla związków $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ obliczenia DFT wskazują na słabszy charakter metaliczny najwyższego zajętego orbitalu molekularnego HOMO. Większy udział w orbital HOMO tych związków wnoszą orbitale π liganda chelatowego (2-bim i 3-ind). Niżej energetyczne zajęte

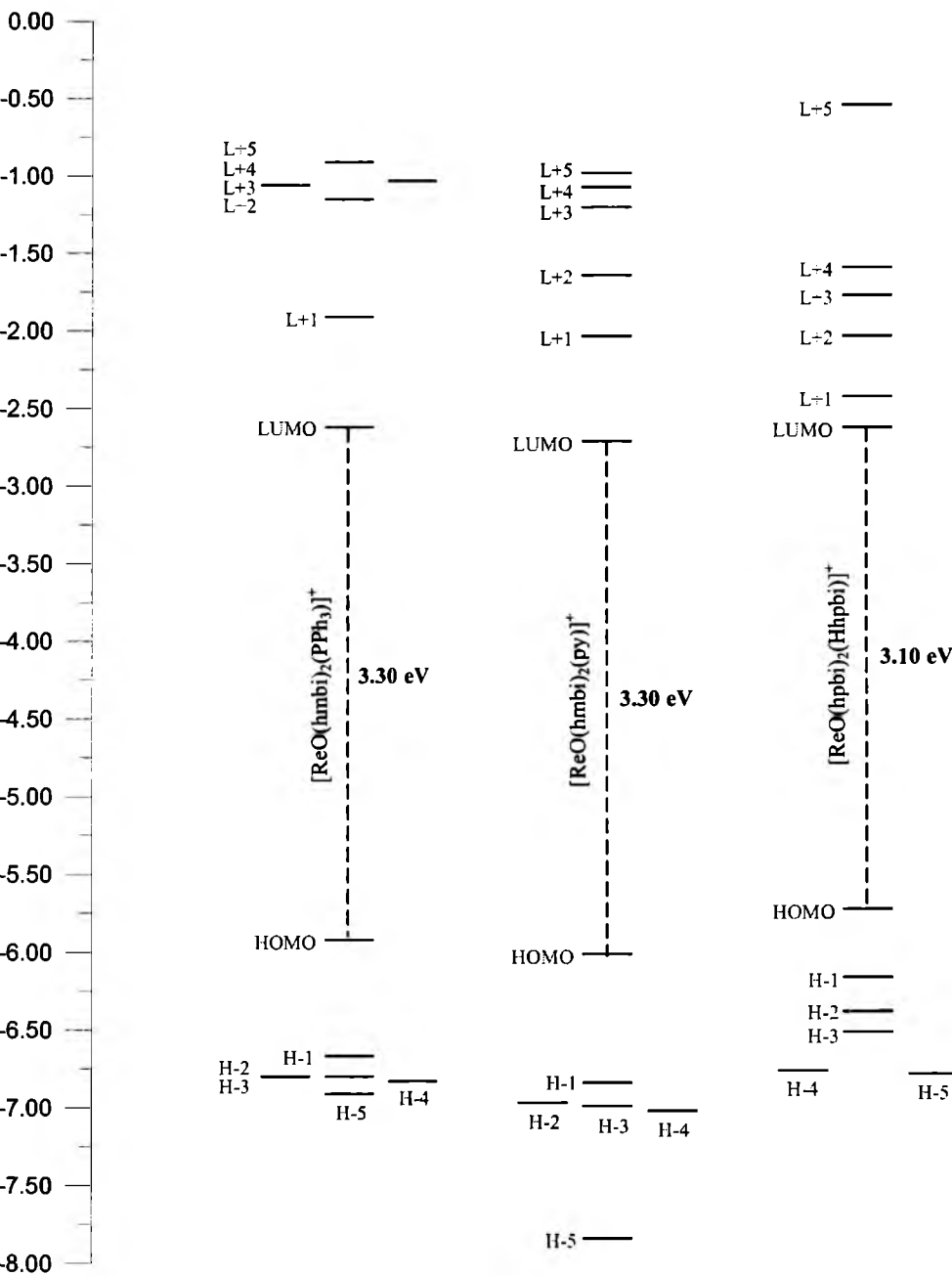
orbitale molekularne kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$ (od HOMO–2 do HOMO–5) mają charakter orbitali typu π liganda N,O-donorowego.

Odległości energetyczne między najwyższym obsadzonym (HOMO) i najniższym nieobsadzonym (LUMO) orbitalem molekularnym dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ są bardzo do siebie zbliżone i przyjmują odpowiednio wartości 3.08, 3.06 i 3.07 eV. Są one nieznacznie wyższe w porównaniu z przerwą energetyczną stwierdzoną dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$ (2.99 eV) i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ (2.91 eV).

Orbitale LUMO i LUMO+1 kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$, $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ w dużym stopniu mają charakter π -antywiązących orbitali molekularnych wiązania $\pi^*_{\text{Re=O}}$. Składają się z orbitali $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ atomu renu i orbitali $2p_\pi$ tlenu terminalnego liganda okso i π -antywiązących orbitali liganda chelatowego. Trochę inaczej kształtuje się charakter orbitali LUMO w związku $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$. Wyraźny charakter π -antywiązącego orbitalu molekularnego wiązania $\pi^*_{\text{Re=O}}$ ma orbital molekularny LUMO+3. Mniejszy wkład orbitale $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ atomu renu i orbitale $2p_\pi$ tlenu terminalnego liganda okso wnoszą w orbitale molekularne LUMO i LUMO+2. Orbitale molekularne LUMO+6 i LUMO+7 kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$, LUMO+8 i LUMO+9 kompleksów $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ oraz LUMO+4 i LUMO+9 kompleksu $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$ są przede wszystkim zlokalizowane na orbitalach $5d_{x^2-y^2}$ atomu renu. Pozostałe najniższe niezajęte orbitale molekularne mają głównie charakter π -antywiązących orbitali N–O-donorowych ligandów chelatowych. Podobnie jak w przypadku połączeń $[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$ zawierających w sferze koordynacji N-heterocykliczne kwasy karboksylowe oparte na pierścieniu izochinolinowym zastąpienie jonu chlorkowego ligandem metokso powoduje wzrost energii orbitali kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$. Jest to spowodowane tym, że ligand metokso ma silniejsze właściwości donorowe w porównaniu z ligandem chlorkowym. Co ciekawe, nie zauważa się większych różnic w charakterze najwyższych zajętych i najniższych niezajętych orbitali molekularnych kompleksów $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$ i $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$, chociaż wykazują one różne geometrie (izomery C i D).

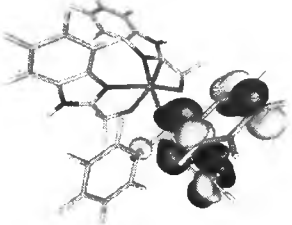
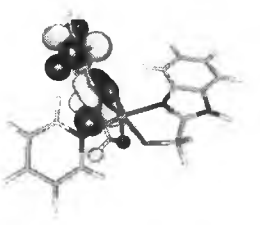

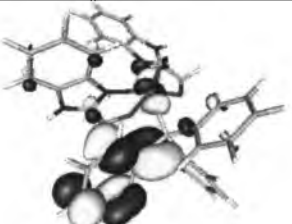
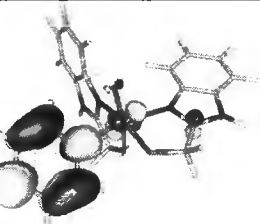
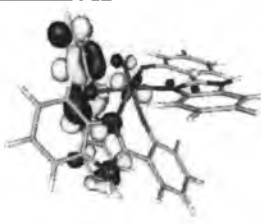
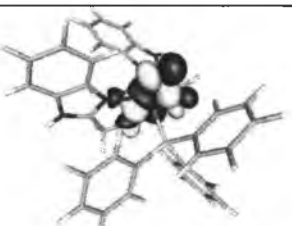
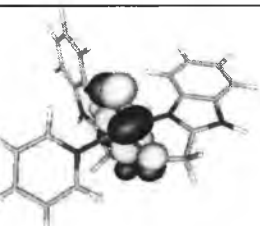
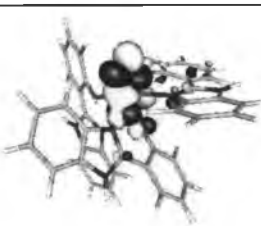
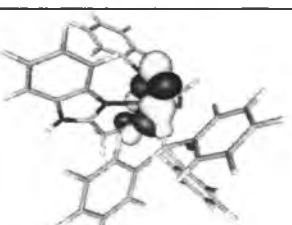
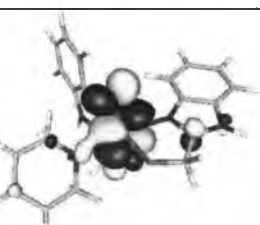
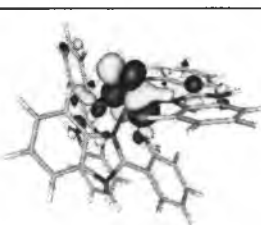
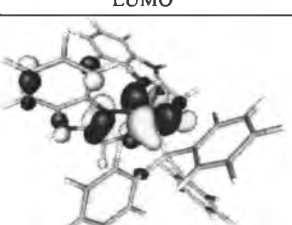
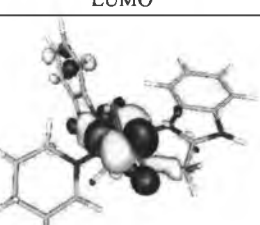
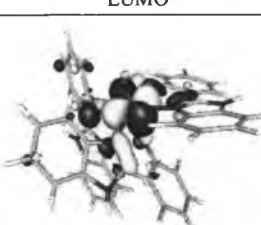
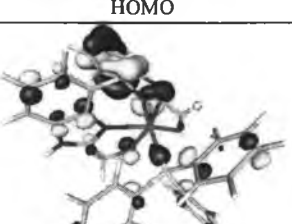
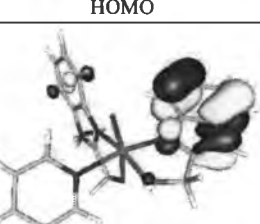
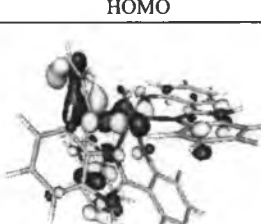
6.4.3. Kompleksy $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$.

Energie kilku najwyższych energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ prezentuje rysunek 6.21. Tabela 6.18 przedstawia kontury wybranych orbitali molekularnych tych układów. Natomiast charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla tych połączeń zawiera tabela 6.19.



Rysunek 6.21. Energie kilku najwyższych energetycznych zajętych orbitali molekularnych i kilku najniższych energetycznych wirtualnych OM dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$.

Tabela 6.18. Kontury wybranych orbitali molekularnych kompleksów
 $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$.

$[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$	$[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$	$[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$
		
L+4	L+4	L+4
		
L+2	L+2	L+2
		
L+1	L+1	L+1
		
LUMO	LUMO	LUMO
		
HOMO	HOMO	HOMO
		
H-3	H-3	H-3

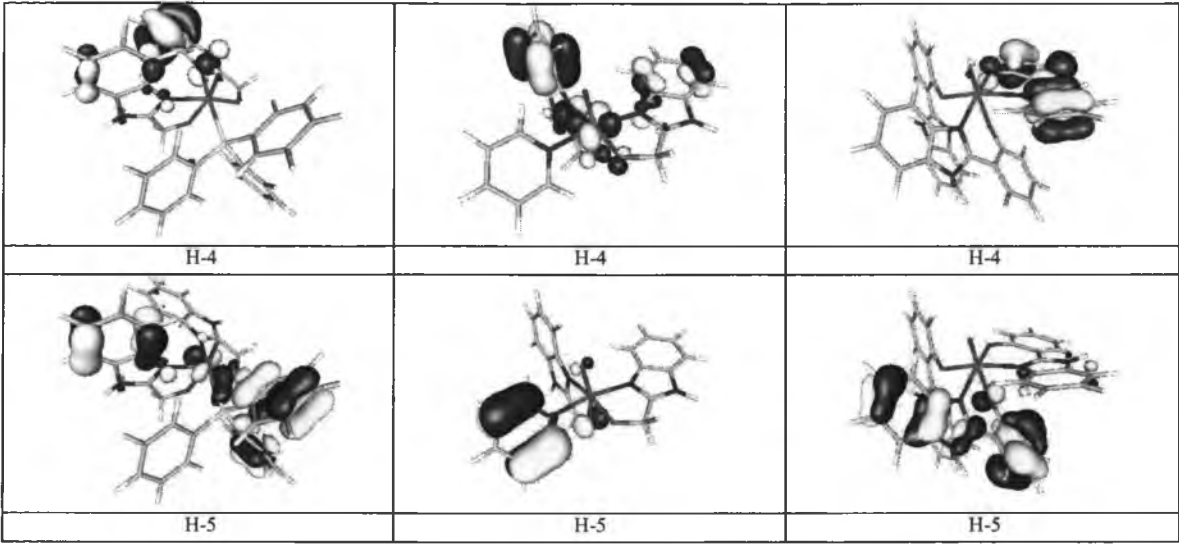


Tabela 6.19. Charakter wybranych zajętych i wirtualnych orbitali molekularnych dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$.

MO	[ReO(hmbi) ₂ (PPh ₃)] ⁺		[ReO(hmbi) ₂ (py)] ⁺		[ReO(hpbi) ₂ (Hhpbi)] ⁺	
	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter	E/eV	Charakter
L+5	-0,91	π*(hmbi)/π*(PPh ₃) 76% / 19%	-0,98	π*(py)	-0,54	π*(hpbi)
L+4	-1,03	π*(PPh ₃)	-1,07	π*(hmbi)	-1,59	π*(hpbi)/d/π(O) 75% / 15% / 6%
L+3	-1,06	π*(hmbi)	-1,20	π*(hmbi)	-1,77	π*(hpbi)
L+2	-1,15	π*(PPh ₃)/π*(hmbi)/d 72% / 18% / 9%	-1,64	π*(py)/d 88% / 5%	-2,03	π*(Hhpbi)/d 87% / 8%
L+1	-1,91	d/π(O)/π*(hmbi) 60% / 21% / 18%	-2,03	d/π(O)/π*(hmbi) 60% / 22% / 18%	-2,42	d/π(O)/π*(Hhpbi) 55% / 20% / 24%
LUMO	-2,62	d/π(O)/π*(hmbi) 58% / 25% / 13%	-2,71	d/π(O)/π*(hmbi) 55% / 23% / 15%	-2,62	d/π(O)/π*(hpbi)/π*(Hhpbi) 45% / 18% / 17% / 20%
HOMO	-5,92	d/π(hmbi) 57% / 38%	-6,01	d/π(hmbi) 63% / 33%	-5,72	d/π(hpbi)/π(Hhpbi) 52% / 31% / 15%
H-1	-6,67	π(hmbi)	-6,84	π(hmbi)	-6,16	π(hpbi)
H-2	-6,80	π(hmbi)	-6,97	π(hmbi)	-6,38	π(hpbi)/π(Hhpbi) 77% / 17%
H-3	-6,80	π(hmbi)/π(PPh ₃) 65% / 31%	-6,99	π(hmbi)	-6,51	π(Hhpbi)/π(hpbi)/d 60% / 30% / 9%
H-4	-6,83	π(hmbi)/π(PPh ₃) 87% / 12%	-7,02	π(hmbi)/d 88% / 10%	-6,76	π(hpbi)
H-5	-6,91	π(hmbi)/π(PPh ₃)/d 45% / 43% / 12%	-7,84	π(py)/π(hmbi) 83% / 14%	-6,78	π(hpbi)

Analiza danych zawartych na rysunku 6.21 i w tabelach 6.18 i 6.19 pozwala zauważyć pewne różnice pomiędzy kompleksami $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$. Różnica energetyczna HOMO–LUMO dla dwóch pierwszych kompleksów jest jednakowa i jest wyższa o 0.20 eV w stosunku do przerwy energetycznej obliczonej dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$. Związki $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ wyróżnia też to, że orbital molekularny HOMO-1 ma wyraźnie niższą energię w stosunku do najwyższego zajętego orbitalu molekularnego HOMO. W kompleksie zawierającym w sferze koordynacji trzy N,O-donorowe ligandy chelatowe energia orbitalu HOMO-1 jest obniżona o 0.44 eV w stosunku do energii orbitalu HOMO. We wszystkich tych kompleksach najwyższy zajęty orbital molekularny HOMO ma wyraźny charakter metaliczny i udział orbitalu $5d_{xy}$ atomu renu dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ wynosi odpowiednio 57, 63 i 52%. W orbitalach HOMO tych kompleksów, podobnie jak i we wszystkich wcześniej dyskutowanych połączeniach, widoczny jest też niewielki udział orbitali π N–O-donorowych ligandów. Niżej energetyczne zajęte OM kompleksów $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ mają charakter orbitali π ligandów N–O i L. Natomiast orbitale HOMO-1 tych związków zlokalizowane są na N–O-donorowym ligandzie. Niewielki udział orbitali $5d_{xy}$ jest także widoczny w HOMO-5 dla $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, HOMO-4 dla $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i HOMO-3 $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$. Orbitale LUMO i LUMO+1 w kompleksach $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ mają głównie charakter orbitali $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ atomu renu z dużym wkładem orbitali $2p_\pi$ tlenu terminalnego liganda okso. W dużym stopniu orbitale te mają charakter antywiązących orbitali molekularnych wiązania $\pi^*_{\text{Re=O}}$. Zauważa się jednak różnice w energii tych orbitali molekularnych pomiędzy $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ a $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$. Dla tego ostatniego kompleksu energie tych orbitali są zbliżone, podczas gdy w związkach $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ różnica energii LUMO–LUMO+1 wynosi odpowiednio 0.71 i 0.68 eV.

Z kolei orbitale $5d_{x^2-y^2}$ atomu centralnego stanowią dominujący udział w orbitalu LUMO+12 dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, LUMO+8 dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i LUMO+14 dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$.

Pozostałe najniższe niezajęte orbitale molekularne mają głównie charakter π -antywiązących orbitali ligandów PPh_3 i N–O.

6.5. Spektroskopia elektronowa kompleksów renu(V)

Położenia pasm absorpcyjnych kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$ wraz z odpowiadającymi im molowymi współczynnikami ekstynkcji zostały zebrane w tabeli 6.20.

W widmach elektronowych badanych kompleksów w zakresie widzialnym pojawiają się jedno, dwa lub trzy mało intensywne pasma, natomiast w zakresie UV występuje od dwóch do pięciu pasm. Analiza danych zebranych w tabeli 6.20 pozwala zauważyć pewne różnice w położeniu mało intensywnych pasm z zakresu widzialnego, odpowiadających w głównej mierze przejściom w polu ligandów typu $d \rightarrow d$, w zależności od geometrii kompleksu i rodzaju N,O-donorowego liganda chelatowego. Dla związków $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOCl}_2(1\text{-isoquin})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOCl}_2(3\text{-ind})(\text{PPh}_3)]$ i $[\text{ReOCl}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)]$ najniższe energetyczne pasmo pojawia się w zakresie niższych energii niż w przypadku kompleksów zawierających dwa identyczne ligandy chelatowe w sferze koordynacji $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$, $[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$, $[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$ i $[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$. Odwrotne relacje obserwuje się porównując widma elektronowe związków $[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})(\text{PPh}_3)]$ oraz $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4)$ i $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl}$. Natomiast najniższe energetyczne pasmo absorpcyjne związków $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ z ugrupowaniem liniowym $\{\text{O}=\text{Re}-\text{OMe}\}^{2+}$ wykazuje hipsochromowe przesunięcie w porównaniu z połączeniami $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ z kątowym ugrupowaniem $\{\text{O}=\text{Re}-\text{X}\}^{2+}$. Dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ zawierających anionowe formy kwasów izochinolino-1-karboksylowego i pirydyno-2-karboksylowego najniższe energetyczne pasmo leży przy mniejszych długościach fal niż w przypadku analogów chlorkowych $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$. Odwrotne relacje obserwuje się porównując widma elektronowe kompleksów $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$ zawierających w sferze koordynacji 2-(2-hydroksyfenilo)-1*H*-benzimidazol będący N,O-donorowym ligandem z fenolową grupą hydroksylową. W tym przypadku najniższe energetyczne pasmo pojawia się przy wyższych długościach fal dla $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$.

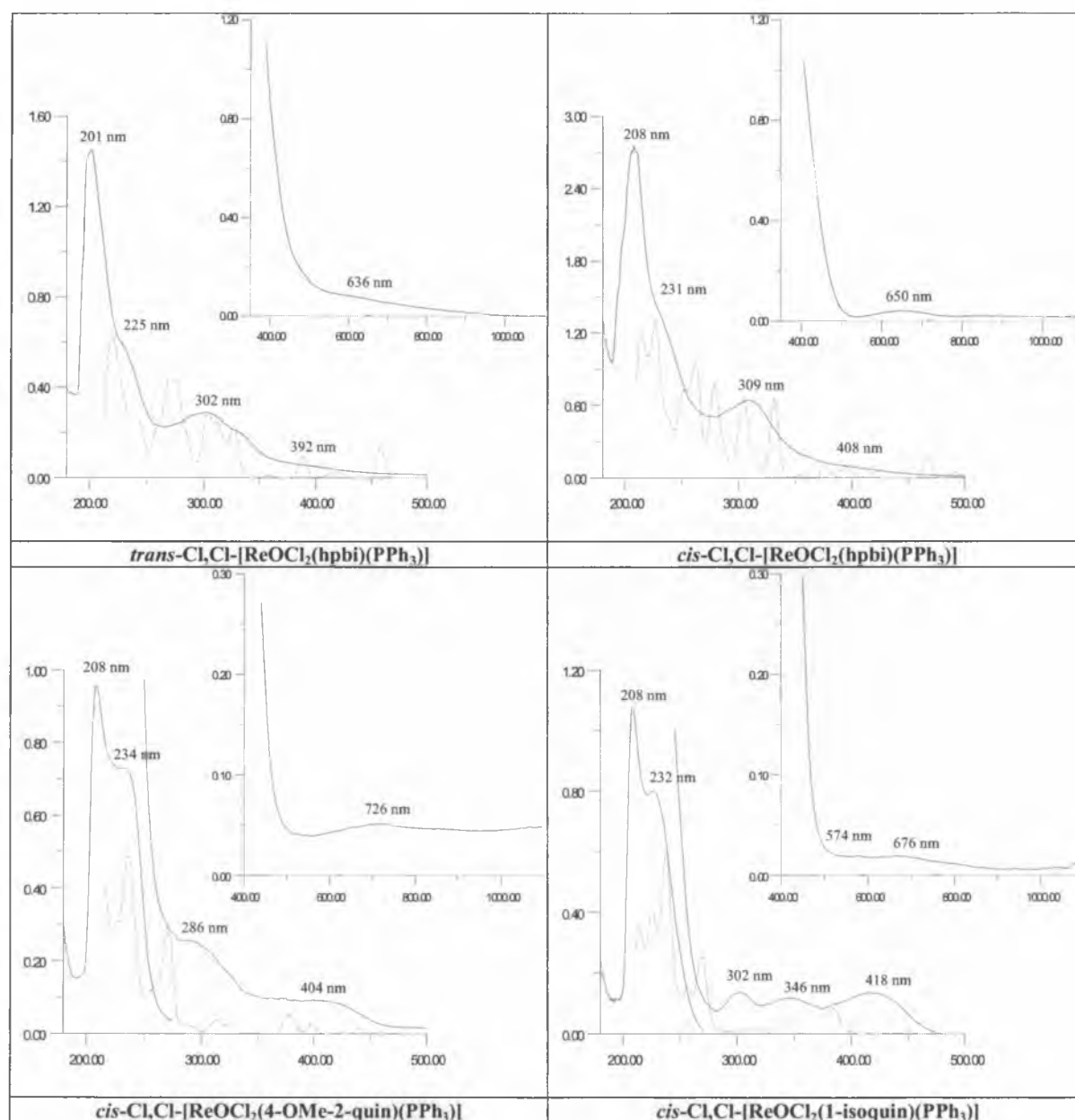
Tabela 6.20. Położenia pasm absorpcyjnych kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpb})_2(\text{Hhpb})]\text{Cl}$ wraz z odpowiadającymi im molowymi współczynnikami ekstynkcji.

Oksokompleks renu(V)	UV-Vis ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$) ($10^{-3} \text{ } \epsilon \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
	$[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]$	608 (320); 396 (1100); 338 (3490); 290 (16032); 268 (292220); 224 (111890); 205 (193800)	
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpb})_2(\text{PPh}_3)]$	636 (50); 392 (3400); 302 (21500); 225 (46180); 201 (108300)	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpb})_2(\text{PPh}_3)]$	650 (25); 408 (1000); 309 (9950); 231 (22650); 208 (46430)	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hmpbt})_2(\text{PPh}_3)]$	618 (90); 380 (6700); 329 (14300); 246 (29600); 202 (98600)	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(4\text{-OMe-2-quin})(\text{PPh}_3)]$	726 (105); 404 (965); 286 (2660); 234 (30130); 208 (41970)	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(1\text{-isoquin})(\text{PPh}_3)]$	676 (60); 574 (72); 418 (2040); 346 (1795); 302 (2055); 232 (53800); 208 (75270)	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(2\text{-bim})(\text{PPh}_3)]$	726 (195); 580 (205); 382 (11680); 334 (20230); 288 (44035); 222 (124590); 207 (180750)	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(3\text{-ind})(\text{PPh}_3)] \cdot \text{OPPh}_3$	712 (70); 580 (70); 329; (14250); 296 (14780); 223 (165670); 211 (394168)	
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl- $[\text{ReOCl}_2(3\text{-ind})(\text{PPh}_3)]$	690 (300); 321 (10700); 293 (12090); 222 (85300)	
	$[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpb})_2]$	640 (65); 412 (22400); 343 (61000); 294 (116000); 245 (113000); 214 (190000)	
$[\text{ReOCl}(\text{hpb})_2]$	624 (140); 386 (120); 330 (1320); 294 (4490); 246 (5510); 224 (12960); 198 (22530)	
$[\text{ReOCl}(\text{hpb})_2]$	606 (30); 412 (965); 364 (2105); 297 (8865); 248 (6735); 207 (10930)	
$[\text{ReOCl}(\text{hpb})_2]$	602 (30); 432 (1105); 368 (2690); 301 (5390); 209 (13210)	
$[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$	728 (40); 560 (70); 366 (9160); 312 (18095); 240 (14430); 202 (32400)	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$	568 (480); 419 (855); 322 (9025); 264 (40000); 208 (42280)	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$	570 (590); 410 (700); 324 (1290); 240 (4000); 206 (9596)	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$	570 (470); 423 (970); 316 (11900); 212 (35885)	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(1\text{-isoquin})_2]$	646 (70); 444 (1080); 342 (1500); 308 (2065); 236 (13735); 209 (9200)	
$[\text{ReOCl}(1\text{-isoquin})_2]$	694 (190); 546 (260); 416 (2265); 346 (2555); 303 (2775); 231 (18240); 211 (13980)	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-pic})_2]$	626 (425); 498 (735); 376 (4810); 258 (11910); 208 (22540)	
$[\text{ReOCl}(2\text{-pic})_2]$	684 (240); 552 (255); 346 (4600); 256 (12400); 211 (30730)	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(2,5\text{-dipic})_2]$	628 (510); 396 (5145); 264 (35160); 211 (38068); 209 (39465)	
$[\text{ReOCl}(2\text{-bim})_2]$	653 (380); 338 (10630); 284 (35400); 221 (60260); 207 (63580)	
$[\text{ReOCl}(3\text{-ind})_2]$	701 (210); 598 (180); 331 (24130); 297 (24530); 247 (57500); 226 (158830); 209 (202530)	
$[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4)$	627 (15); 459 (10); 364 (720); 303 (2710); 266 (4460); 218 (25520)	
$[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl}$	629 (60); 526 (20); 338 (2590); 268 (14610); 229 (18685); 209 (38895)	
$[\text{ReO}(\text{hpb})_2(\text{Hhpb})]\text{Cl}$	644 (360); 330 (22235); 299 (41845); 242 (37790); 211 (75055)	

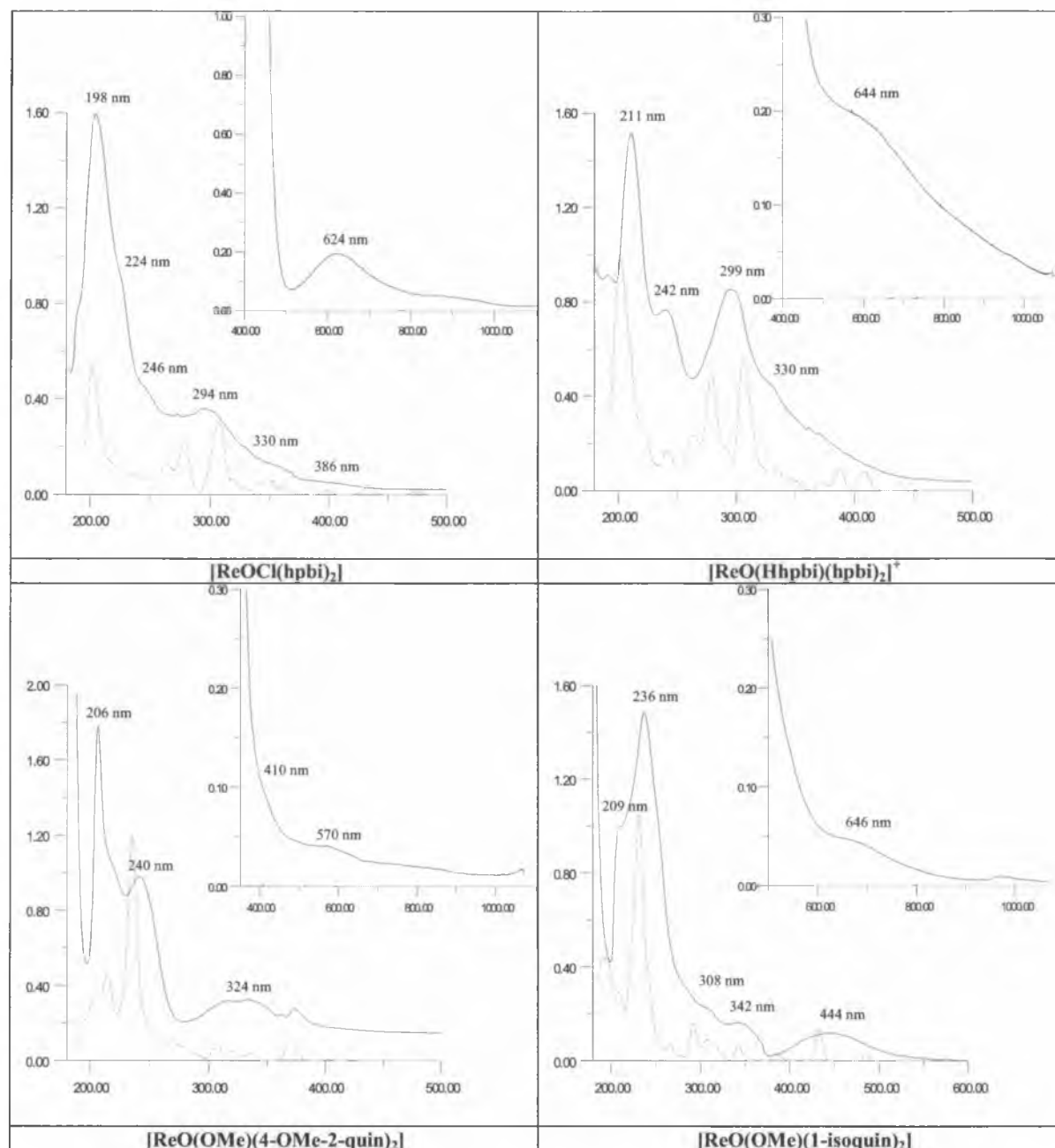
W celu szczegółowej analizy widm elektronowych zostały przeprowadzone obliczenia kwantowo-mechaniczne w teorii funkcjonału gęstości zależnego od czasu (TD-DFT), po uprzedniej optymalizacji geometrii. W obliczeniach dla każdego kompleksu została zadana liczba 110 przejść elektronowych. Eksperymentalne i obliczone widma elektronowe kompleksów *trans*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)], *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)], *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(4-OMe-2-quin)(PPh₃)₂], *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(1-isoquin)(PPh₃)₂], [ReOCl(hpbi)], [ReO(Hhpbi)(hpbi)₂]Cl, [ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂], [ReO(OMe)(1-isoquin)₂] i [ReOCl(1-isoquin)₂] zostały zestawione na rysunkach 6.22 i 6.23.

Wybrane kompleksy reprezentują poszczególne grupy związków: połączenia *trans*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)] są przykładami kompleksów typu [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] z ligandami z fenolową grupą hydroksylową, natomiast związki *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(4-OMe-2-quin)(PPh₃)] i *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(1-isoquin)(PPh₃)] reprezentują kompleksy typu [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi, kompleks [ReOCl(hpbi)₂] jest przedstawicielem połączeń [ReOX(N–O)₂] z ligandami z fenolową grupą hydroksylową, natomiast kompleksy [ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂] i [ReOX(1-isoquin)₂] reprezentują związki [ReOX(N–O)₂] z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi. Z grupy kompleksów [ReO(PPh₃)(hmbi)₂](ReO₄)·CH₃OH, [ReO(py)(hmbi)₂]Cl·H₂O i [ReO(Hhpbi)(hpbi)₂]Cl na rysunku 6.23 przedstawione zostało widmo elektronowe związku [ReO(Hhpbi)(hpbi)₂]Cl.

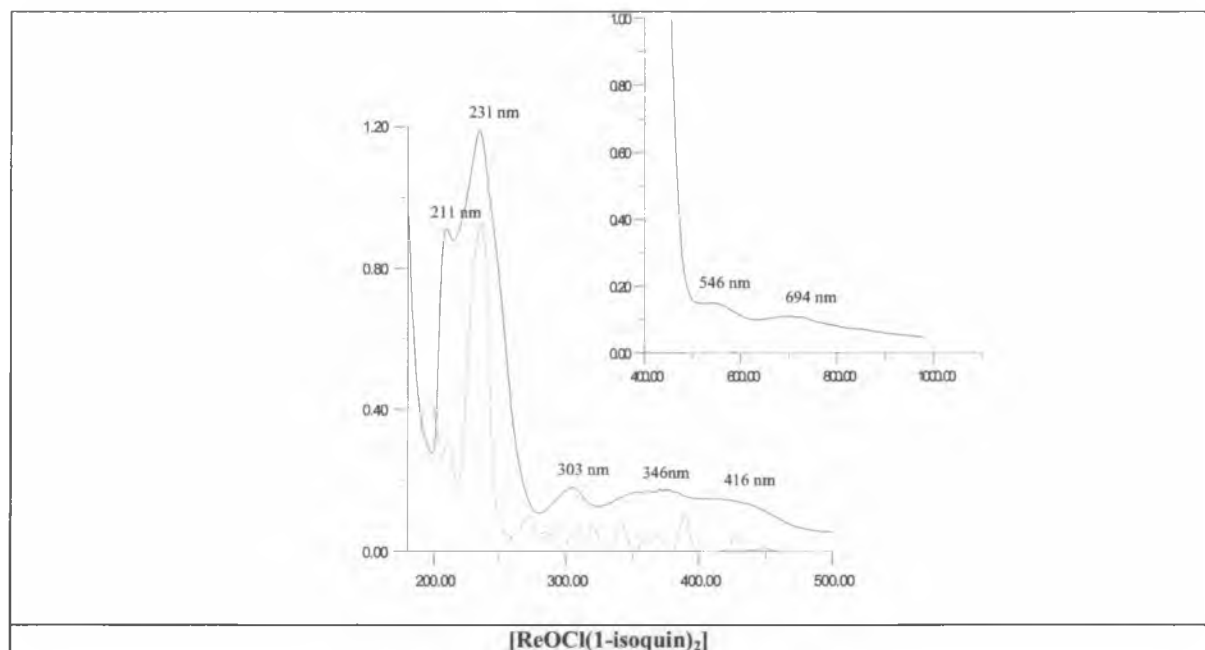
Każde obliczone przejście elektronowe jest reprezentowane za pomocą funkcji gaussowskiej $y = ce^{-bx^2}$, gdzie wysokość (c) odpowiada sile oscylatora, a b równe jest 0.04 nm⁻². Rezultaty obliczeń metodą TDDFT dobrze oddają wyniki eksperymentalne. Dla wszystkich kompleksów obserwuje się dobrą zgodność pomiędzy krzywymi obliczonymi a eksperymentalnymi.



Rysunek 6.22. Eksperymentalne i obliczone widma elektronowe kompleksów [ReOCl₂(N-O)(PPh₃)] i [ReO(Hhpbi)(hpbi)₂]⁺.



Rysunek 6.23. Eksperymentalne i obliczone widma elektronowe kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$.



Rysunek 6.23 cd. Eksperymentalne i obliczone widma elektronowe kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$.

Szczegółową charakterystykę obliczonych przejść elektronowych dla badanych kompleksów przyporządkowanych pasmom eksperymentalnym w zakresie widzialnym prezentuje tabela 6.21. W tabeli podane zostały energie obliczonych przejść elektronowych oraz moce oscylatora jak również orbitale pomiędzy którymi następują przejścia. Charakter przejść elektronowych został wyznaczony przy uwzględnieniu jedynie głównych udziałów w orbitalach molekularnych pomiędzy którymi następuje przejście, to znaczy tych, których wkład procentowy w danym orbitalu molekularnym przewyższa 25%.

Tabela 6.21. Energie przejść elektronowych oraz odpowiadające im moce oscylatora f , obliczone metodą TDDFT/B3LYP.

Stan	Przejście	E _{obl} , eV	λ _{obl} , nm	f	λ _{eksp} , nm	Charakter	
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hmbi)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,70	727,6	0,0015	608	d/π(hmbi)→d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	2,12	585,0	0,0004		d/π(hmbi)→d	LF/LMCT
S ₃	H-1→L	3,11	398,9	0,0037	396	π(hmbi)→d	LMCT
S ₄	H-2→L	3,20	387,2	0,0023		π(PPh ₃)/π(hmbi)→d	LMCT
S ₆	H→L+2	3,31	374,1	0,0064		d/π(hmbi)→d/π*(PPh ₃)	MLLCT
trans-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbi)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,67	744,5	0,0001	636	π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
S ₂	H→L+1	1,90	651,0	0,0020		π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
	H-1→L+1					π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
S ₃	H-1→L	2,30	539,6	0,0006		π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
S ₄	H-1→L+1	2,70	458,4	0,0732	398	π(hpbi)/d→d	LF/LMCT
	H→L+1					π(hpbi)/d→d	LF/LMCT
S ₅	H-2→L	2,92	424,2	0,0089		π(hpbi)→d	LMCT
S ₆	H-3→L	2,98	415,5	0,0158		π(hpbi)→d	LMCT
S ₇	H→L+3	3,07	403,9	0,0019		π(hpbi)/d→d	LF/LMCT
	H-1→L+3					π(hpbi)/d→d	LF/LMCT
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hpbi)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,72	719,3	0,0037	651	π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
S ₂	H→L+1	1,88	658,7	0,0004		π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
S ₃	H-1→L	2,52	492,4	0,0132		π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
S ₄	H-1→L+1	2,65	467,7	0,0425	408	π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
S ₅	H-2→L	2,98	415,5	0,0119		π(hpbi)→d	LMCT
S ₆	H→L+3	3,10	399,7	0,0046		π(hpbi)/d→d/π*(PPh ₃)	MLLCT
S ₇	H-3→L	3,12	398,0	0,0062		π(hpbi)→d	LMCT
S ₈	H→L+3	3,15	393,2	0,0201		π(hpbi)/d→d	LMCT/LF
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (hmpbt)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,77	699,7	0,0030	619	π(hmpbt)/d→d	LMCT/LF
S ₂	H→L+1	1,99	622,9	0,0007		π(hmpbt)/d→d/π*(hmpbt)	LLCT/LF
S ₃	H-1→L	2,50	496,5	0,0222		π(hmpbt)/d→d	LMCT/LF
	H→L					π(hmpbt)/d→d	LMCT/LF
S ₄	H-1→L+1	2,65	467,4	0,0477		π(hmpbt)/d→d/π*(hmpbt)	MLLCT/LF
	H→L+1					π(hmpbt)/d→d/π*(hmpbt)	MLLCT/LF
cis-Cl,Cl-[ReOCl ₂ (4-OMe-2-quin)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,58	785,7	0,0033	726	d/π(4-OMe-2-quin)→d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	2,00	621,3	0,0006		d/π(4-OMe-2-quin)→d	LF/LMCT
S ₃	H-1→L	2,77	448,1	0,0062	404	π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₄	H-2→L	2,81	440,6	0,0144		π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₅	H-3→L	3,11	398,7	0,0184		π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₁₁	H-2→L+1	3,30	376,3	0,0421		π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→d	LMCT

cis-Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (1-isoquin)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,63	758,5	0,0018	666	d/π(1-isoquin)→d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	2,10	589,4	0,0009	574	d/π(1-isoquin)→d	LF/LMCT
S ₃	H-1→L	2,76	449,8	0,0111	418	π(1-isoquin)→d	LMCT
S ₅	H-3→L	3,12	397,6	0,0082		π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₇	H→L+2	3,20	387,0	0,0411		d/π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	MLCT/IL
S ₈	H-5→L	3,21	386,3	0,0200		π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₉	H-1→L+1	3,24	382,3	0,0389		π(1-isoquin)→d	LMCT
S ₁₂	H-2→L+1	3,35	370,0	0,0162		π(PPh ₃)→d	LMCT
cis-Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (2-bim)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,57	791,1	0,0011	726	d/π(2-bim)→d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	1,95	636,6	0,0005		d/π(2-bim)→d	LF/LMCT
S ₃	H-1→L	2,81	441,0	0,0099	580	π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₅	H-2→L	2,97	417,9	0,0019		π(2-bim)→d	LMCT
S ₇	H-5→L	3,12	397,8	0,0046		π(PPh ₃)→d	LMCT
cis-Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]							
S ₁	H→L	1,55	798,6	0,0012	712	d/π(3-ind)→d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	2,02	613,5	0,0006	604	d/π(3-ind)→d	LF/LMCT
S ₃	H-1→L	2,61	474,5	0,0045		π(3-ind)→d	LMCT
S ₄	H-2→L	2,76	448,6	0,0089		π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₅	H-3→L	3,03	409,2	0,0041		π(PPh ₃)→d	LMCT
S ₈	H-1→L+1	3,11	398,6	0,0048		π(3-ind)→d	LMCT
[ReO(OMe)(hpbi) ₂]							
S ₁	H→L	1,68	739,5	0,0004	640	d→d/π*(hpbi)	LF/MLCT
S ₂	H→L+1	1,93	642,3	0,0000		d→d/π*(hpbi)	
S ₃	H→L+2	2,99	414,6	0,0126	412	d→π*(hpbi)	MLCT
S ₄	H-1→L	3,03	408,8	0,0131		π(hpbi)→d/π*(hpbi)	LMCT/IL
S ₅	H→L+3	3,08	403,0	0,0109		d→π*(hpbi)	MLCT
[ReOCl(hpbi) ₂]							
S ₁	H→L	1,60	776,9	0,0006	624	d/π(hpbi)→d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	1,88	659,3	0,0001		d/π(hpbi)→d/π*(hpbi)	MLLCT
S ₃	H-1→L	2,62	474,1	0,0218	386	π(hpbi)→d	LMCT
S ₄	H-2→L	2,85	435,1	0,0582		π(hpbi)→d	LMCT
[ReOCl(hpbo) ₂]							
S ₁	H→L	1,65	752,1	0,0009	606	d/π(hpbo)→d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	1,92	645,5	0,0001		d/π(hpbo)→d/π*(hpbo)	LF/MLLCT
S ₃	H-1→L	2,62	472,4	0,0281	412	π(hpbo)→d	LMCT
S ₄	H-2→L	2,88	429,8	0,0738		π(hpbo)→d	LMCT

[ReOCl(hpbt) ₂]							
S ₁	H→L	1,67	743,4	0,0002	602	d/π(hpbt)→d/π*(hpbt)	MLLCT
S ₂	H→L+1	1,93	644,0	0,0001		d/π(hpbt)→d/π*(hpbt)	MLLCT
S ₄	H-2→L	2,83	438,7	0,0427	432	π(hpbt)→d/π*(hpbt)	LMCT/LF
S ₇	H→L+3	3,13	396,0	0,0597		d/π(hpbt)→π*(hpbt)	MLCT/IL
[ReOCl(hmpbt) ₂]							
S ₁	H→L	1,70	731,1	0,0005	728	d/π(hmpbt)→d/π*(hmpbt)	LF/MLLCT
S ₂	H→L+1	2,03	612,1	0,0004		d/π(hmpbt)→d/π*(hmpbt)	LF/MLLCT
S ₄	H-2→L	2,71	457,8	0,0517	560	π(hmpbt)/d→d/π*(hmpbt)	MLLCT/LF
S ₇	H→L+2	3,04	408,1	0,0492		d/π(hmpbt)→π*(hmpbt)	MLCT/IL
S ₈	H-2→L+1	3,06	404,7	0,0967		π(hmpbt)/d→d/π*(hmpbt)	MLLCT/LF
	H→L+3					d/π(hmpbt)→π*(hmpbt)/d	MLLCT/LF
[ReO(OMe)(2-quin) ₂]							
S ₁	H→L	2,05	605,8	0,0004	568	d→π*(2-quin)/d	MLCT/LF
S ₂	H→L+2	2,41	513,8	0,0001		d→d	LF
S ₃	H→L+1	2,91	426,1	0,0052	419	d→π*(2-quin)	MLCT
S ₄	H→L+3	3,18	389,9	0,0057		d→π*(2-quin)/d	MLCT/LF
[ReO(OMe)(4-OMe-2-quin) ₂]							
S ₁	H→L	2,10	591,6	0,0004	570	d→π*(4-Ome-2-quin)/d	MLCT/LF
S ₂	H→L+2	2,41	515,0	0,0002		d→d	LF
S ₃	H→L+1	3,08	403,2	0,0044	410	d→π*(4-Ome-2-quin)	MLCT
S ₄	H→L+3	3,29	377,0	0,0152		d→π*(4-Ome-2-quin)/d	MLCT/LF
[ReO(OMe)(8-quin) ₂]							
S ₁	H→L	1,90	652,7	0,0009	570	d→d/π*(8-quin)	LF/MLCT
S ₂	H→L+2	2,11	588,9	0,0001		d→d/π*(8-quin)	LF/MLCT
S ₃	H→L+1	2,79	443,9	0,0490	423	d→π*(8-quin)	MLCT
S ₄	H→L+3	3,02	410,4	0,0006		d→π*(8-quin)/d	MLCT/LF
[ReO(OMe)(1-isoquin) ₂]							
S ₁	H→L	1,56	797,3	0,0004	646	d→π*(1-isoquin)/d	MLCT/LF
S ₂	H→L+3	2,20	564,1	0,0044		d→d	LF
S ₃	H→L+2	2,56	485,2	0,0349	444	d→π*(1-isoquin)/d	MLCT/LF
S ₄	H→L+1	2,87	432,6	0,1328		d→π*(1-isoquin)	MLCT
[ReOCl(1-isoquin) ₂]							
S ₁	H→L	1,55	802,0	0,0010	694	d→d/π*(1-isoquin)	LF/MLCT
S ₂	H→L+1	2,11	586,2	0,0018	546	d→π*(1-isoquin)/d	MLCT/LF
S ₃	H-1→L	2,76	448,5	0,0109	416	π(1-isoquin)→d/π*(1-isoquin)	LMCT/IL
S ₅	H-3→L	2,90	427,5	0,0406		π(1-isoquin)→d/π*(1-isoquin)	LMCT/IL
S ₆	H→L+3	3,19	389,2	0,1032		d→π*(1-isoquin)/d	MLCT/LF

[ReO(OMe)(2-pic) ₂]							
S ₁	H→L	1,57	788,0	0,0002	626	d→d/ $\pi^*(2\text{-pic})$	LF/MLCT
S ₂	H→L+1	2,19	566,6	0,0023		d→d/ $\pi^*(2\text{-pic})$	LF/MLCT
S ₃	H→L+2	2,92	424,2	0,0154	498	d/ $\pi(2\text{-pic})$ → $\pi^*(2\text{-pic})$	MLCT/IL
[ReOCl(2-pic) ₂]							
S ₁	H→L	1,56	796,1	0,0010	684	d→d	LF
S ₂	H→L+1	2,12	583,9	0,0009	552	d→d	LF
[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]							
S ₁	H→L	1,58	787,1	0,0002	628	d→ $\pi^*(2,5\text{-dipic})$ /d	MLCT/LF
S ₂	H→L+3	2,19	565,9	0,0040		d→d/ $\pi^*(2,5\text{-dipic})$	LF/MLCT
S ₃	H→L+2	2,55	485,3	0,0078	396	d→ $\pi^*(2,5\text{-dipic})$ /d	MLCT/LF
S ₄	H→L+1	2,78	446,7	0,0474		d→ $\pi^*(2,5\text{-dipic})$	MLCT
S ₅	H→L+4	3,50	353,8	0,0261		d→ $\pi^*(2,5\text{-dipic})$	MLCT
S ₇	H→L+5	3,67	337,5	0,0511		d→ $\pi^*(2,5\text{-dipic})$	MLCT
[ReOCl(2-bim) ₂]							
S ₁	H→L	1,65	751,6	0,0003	653	d/ $\pi(2\text{-bim})$ →d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	1,78	697,3	0,0013		d/ $\pi(2\text{-bim})$ →d	LF/LMCT
S ₃	H-2→L	2,98	416,2	0,0001	338	$\pi(2\text{-bim})$ →d	LMCT
S ₄	H-1→L	3,04	408,3	0,0022		$\pi(2\text{-bim})$ →d	LMCT
S ₅	H-3→L	3,13	396,0	0,0396		$\pi(2\text{-bim})$ →d	LMCT
S ₉	H-3→L+1	3,31	374,6	0,0333		$\pi(2\text{-bim})$ →d	LMCT
[ReOCl(3-ind) ₂]							
S ₁	H→L	1,54	807,7	0,0008	701	d/ $\pi(3\text{-ind})$ →d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	2,12	585,9	0,0006	598	d/ $\pi(3\text{-ind})$ →d	LF/LMCT
S ₃	H-1→L	2,57	481,6	0,0064		$\pi(3\text{-ind})$ →d	LMCT
S ₄	H-2→L	2,73	454,5	0,0095		$\pi(3\text{-ind})$ →d	LMCT
[ReO(hmbi) ₂ (PPh ₃) ⁺]							
S ₁	H→L	1,84	674,6	0,0015	627	d/ $\pi(\text{hmbi})$ →d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	2,45	505,9	0,0004	459	d/ $\pi(\text{hmbi})$ →d	LF/LMCT
[ReO(hmbi) ₂ (py)] ⁺							
S ₁	H→L	1,80	687,9	0,0013	629	d/ $\pi(\text{hmbi})$ →d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	2,38	520,0	0,0001		d/ $\pi(\text{hmbi})$ →d	LF/LMCT
[ReO(hpbi) ₂ (Hhpbi)] ⁺							
S ₁	H→L	1,70	728,2	0,0036	644	d/ $\pi(\text{hpbi})$ →d	LF/LMCT
S ₂	H→L+1	1,86	665,7	0,0011		d/ $\pi(\text{hpbi})$ →d	LF/LMCT
S ₃	H-1→L	2,80	442,1	0,0505		$\pi(\text{hpbi})$ →d	LMCT
S ₄	H-1→L+1	3,02	410,9	0,0328		$\pi(\text{hpbi})$ →d	LMCT
S ₆	H→L+2	3,06	405,0	0,0563	211	d/ $\pi(\text{hpbi})$ → $\pi^*(\text{Hhpbi})$	MLCT/IL

Dla wszystkich badanych kompleksów renu(V) najniżej energetyczne pasmo odpowiada przejściom pomiędzy orbitalami molekularnymi HOMO→LUMO i HOMO→LUMO+1. W przypadku związków typu [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] stany S₁ i S₂ mają charakter mieszany. Są przejściami między rozszczepionymi poziomami podpowłoki *d* (LF) oraz przejściami przeniesienia ładunku z N,O-donorowego liganda na jon centralny (LMCT). Ten sam charakter przejść HOMO→LUMO i HOMO→LUMO+1 obliczenia TDDFT potwierdziły dla kompleksów [ReOCl(2-bim)], [ReOCl(3-ind)], [ReO(hmbi)₂(PPh₃)](ReO₄), [ReO(hmbi)₂(py)]Cl·H₂O i [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]Cl.

Z kolei, dla większości związków [ReOX(N–O)₂] z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi stany S₁ i S₂ mają charakter przejść w polu ligandów *d*→*d* (LF) oraz przejść *charge transfer* z jonu metalu na N,O-donorowy ligand (MLCT). Orbitale HOMO, LUMO i LUMO+1 kompleksu [ReOCl(2-pic)] są w głównej mierze zlokalizowane na atomie centralnym. Udział procentowy orbitali 5*d* w tych orbitalach molekularnych przekracza 50%, stąd stanom S₁ i S₂ przypisuje się wyłącznie charakter przejść typu *d*→*d*. Interesującym jest porównanie związków [ReO(OMe)(hpbi)₂] i [ReOCl(hpbi)₂]. W przypadku tego pierwszego kompleksu stany S₁ i S₂ mają charakter przejść w polu ligandów *d*→*d* (LF) oraz MLCT, podczas gdy dla związku chlorkowego przejścia HOMO→LUMO i HOMO→LUMO+1 odpowiadają przejściom typu *d*→*d* oraz LMCT (z N,O-donorowego liganda na metal). Orbitale molekularne HOMO, LUMO i LUMO+1 kompleksów [ReOCl(hpbo)₂], [ReOCl(hpbt)₂] i [ReOCl(hmpbt)₂] są zdelokalizowane, przejścia HOMO→LUMO i HOMO→LUMO+1 mają charakter metal-ligand-to-ligand charge transfer (MLLCT).

Drugie pasmo absorpcyjne w widmach elektronowych badanych kompleksów występuje w zakresie ~320–580 nm. Dla większości związków pasmu temu odpowiadają przejścia przeniesienia ładunku z liganda N,O-donorowego na centralny atom metalu. Ten charakter przejść został stwierdzony dla kompleksów typu [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] zawierających w sferze koordynacji ligandy z alkoholową i fenolową grupą hydroksylową oraz dla związków [ReOCl(hpbi)₂], [ReOCl(hpbo)₂], [ReOCl(2-bim)₂] i [ReOCl(3-ind)₂]. W przypadku związków [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)] z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi przejścia przypisane drugiemu pasmu absorpcyjnemu również mają charakter LMCT, ale są to zarówno przejścia z N,O-donorowego liganda jak również z trifenylfosfiny na atom metalu. Natomiast dla większości kompleksów typu [ReOX(N–O)₂] z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi drugiemu pasmu absorpcyjnemu odpowiadają przejścia *d*→*d* (IL) oraz przejścia przeniesienia ładunku z centralnego atomu metalu na ligand N,O-donorowy (MLCT). W przypadku związków

[ReO(OMe)(hpbi)₂], [ReOCl(hpbt)₂] i [ReOCl(hmpbt)₂] orbitale zaangażowane w przejścia elektronowe przypisane pasmu z maksimum odpowiednio przy 412, 432 i 560 nm są zdelokalizowane, posiadają wyraźne udziały pochodzące od orbitali centralnego atomu metalu i liganda N,O-donorowego, stąd przejściom tym przypisuje się charakter MLLCT.

Tabele 6.22–6.30 przedstawiają charakterystykę obliczonych przejść elektronowych w zakresie UV dla niektórych kompleksów wybranych z grup związków [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)], [ReOX(N–O)₂] oraz dla kompleksu [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)] wraz z ich przyporządkowaniem pasmom eksperymentalnym. W tabelach 6.22–6.30 podane zostały jedynie przejścia elektronowe z największą siłą oscylatora.

Tabela 6.22. Położenie pasm elektronowych kompleksu *trans*-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)]
oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} , eV	λ _{obl} , nm	f	λ _{eksp} , nm	Charakter		
S ₂₂	H→L+2	3,80	326,3	0,0975	302	π(hpbi)/d→π*(hpbi)	IL/MLCT	
S ₂₄	H-10→L	3,90	317,5	0,0534		π(hpbi)→d	LMCT	
S ₂₅	H-1→L+2	3,97	312,0	0,0635		π(hpbi)/d→π*(hpbi)	IL/MLCT	
S ₂₈	H-11→L+1	4,07	304,5	0,0495		π(Cl)→d	LMCT	
S ₂₉	H-12→L	4,10	302,4	0,0905		π(Cl)/π(hpbi)/π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₃₄	H-13→L+1	4,37	283,7	0,0526		π(Cl)/π(hpbi)→d	LMCT	
S ₃₇	H-2→L+2	4,48	276,7	0,1387		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL	
S ₄₂	H-3→L+2	4,59	269,8	0,1042		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL	
S ₄₅	H-4→L+3	4,69	264,3	0,0477		π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₄₆	H-5→L+3	4,76	260,5	0,0415		π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₆₈	H-7→L+4	5,24	236,7	0,0536	225	π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₉₁	H-5→L+5	5,56	222,8	0,0516		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₉₉	H-7→L+5	5,70	217,6	0,0408		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₁₁₀	H-4→L+6	5,81	213,5	0,0480		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
	H-9→L+4					π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
					201			

Tabela 6.23. Położenie pasm elektronowych kompleksu *cis*-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)]
oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} eV	λ _{obl} nm	f	λ _{eksp} , nm	Charakter		
S ₁₉	H→L+2	3,74	331,7	0,1543	309	π(hpbi)/d→π*(hpbi)	IL/MLCT	
S ₂₅	H-1→L+2	4,07	304,8	0,1391		π(hpbi)/d→π*(hpbi)	IL/MLCT	
S ₃₅	H-2→L+2	4,44	279,0	0,1057		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL	
S ₄₂	H-14→L+1	4,71	263,5	0,1181		π(Cl)/π(hpbi)→d	LMCT	
S ₄₄	H-4→L+3	4,74	261,6	0,0728		π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₅₁	H-6→L+3	4,90	253,3	0,0726	231	π(PPh ₃)→d	LMCT	
	H-5→L+3					π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₅₃	H-7→L+3	4,96	249,9	0,0628		π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₆₃	H-4→L+4	5,18	239,4	0,0457		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₇₈	H-7→L+4	5,43	228,3	0,0476		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₈₀	H-4→L+5	5,46	227,2	0,0957		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
	H-6→L+5					π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₈₁	H→L+11	5,48	226,4	0,0672		π(hpbi)/d→π*(hpbi)	IL/MLCT	
	H-10→L+2					π(hpbi)/π(Cl)→π*(hpbi)	LLCT	
S ₉₇	H→L+12	5,69	217,9	0,0419		π(hpbi)/d→π*(hpbi)	IL/MLCT	
S ₁₀₂	H-4→L+7	5,76	215,2	0,0444		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)/d	IL/LMCT	
	H-9→L+4					π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₁₀₇	H-4→L+6	5,84	212,3	0,0413		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
	H-5→L+6					π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₁₀₈	H-5→L+7	5,84	212,2	0,0925		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)/d	IL/LMCT	
					208			

Tabela 6.24. Położenie pasm elektronowych kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(4-OMe-2-quin)(PPh₃)] oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} eV	λ _{obl} nm	f	λ _{eksp} nm	Charakter		
S ₂₀	H-6→L+1	3,80	326,2	0,0128	286	π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₂₅	H-2→L+2	3,95	313,7	0,0186		π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→π*(4-OMe-2-quin)	IL/LLCT	
S ₄₀	H-7→L+2	4,55	272,6	0,0444		π(PPh ₃)/π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	LLCT/IL	
	H-15→L					π(4-OMe-2-quin)/π(Cl)→d	LMCT	
S ₄₂	H-1→L+3	4,57	271,4	0,1784		π(PPh ₃)/π(4-OMe-2-quin)→d	LMCT	
S ₄₆	H→L+5	4,68	265,1	0,0438		d/π(4-OMe-2-quin)→π*(PPh ₃)	MLCT/LLCT	
	H-11→L+2					π(4-OMe-2-quin)/π(Cl)→π*(4-OMe-2-quin)	IL/LLCT	
S ₅₁	H-5→L+3	4,84	256,4	0,0489		π(PPh ₃)→d	LMCT	
S ₅₇	H-1→L+4	5,06	244,9	0,0479		π(PPh ₃)/π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	LLCT/IL	
S ₆₃	H-1→L+5	5,18	239,4	0,1499	234	π(PPh ₃)/π(4-OMe-2-quin)→π*(PPh ₃)	IL/LLCT	
S ₆₇	H-4→L+5	5,23	236,9	0,0460		π(PPh ₃)→π*(PPh ₃)	IL	
S ₇₀	H-1→L+6	5,29	234,4	0,0464		π(PPh ₃)/π(4-OMe-2-quin)→π*(PPh ₃)	IL/LLCT	
S ₇₁	H-19→L	5,29	234,3	0,0759		π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→d	LMCT	
	H-18→L					π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→d	LMCT	
	H-13→L+2					π(Cl)/π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→π*(4-OMe-2-quin)	LLCT/IL	
S ₇₃	H-3→L+4	5,33	232,5	0,0792		π(PPh ₃)→π*(4-OMe-2-quin)	LLCT	
	H-4→L+4					π(PPh ₃)→π*(4-OMe-2-quin)	LLCT	
S ₈₅	H-14→L+2	5,50	225,5	0,0721		π(Cl)/π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	LLCT/IL	
S ₁₀₄	H-24→L	5,75	215,5	0,0901		π(4-OMe-2-quin)→d	LMCT	
S ₁₀₅	H-8→L+4	5,77	215,0	0,0648		π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→π*(4-OMe-2-quin)	IL/LLCT	
S ₁₀₆	H-7→L+5	5,78	214,7	0,0799		π(PPh ₃)/π(4-OMe-2-quin)→π*(PPh ₃)	IL/LLCT	
	H-8→L+4					π(4-OMe-2-quin)/π(PPh ₃)→π*(4-OMe-2-quin)	IL/LLCT	
					208			

Tabela 6.25. Położenie pasm elektronowych kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(1-isoquin)(PPh₃)] oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} , eV	λ _{obl} , nm	f	λ _{eksp} , nm	Charakter
S ₁₅ S ₁₈	H-1→L+2 H-10→L	3,61 3,69	343,6 335,7	0,0507 0,0131	346	π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) π(1-isoquin)→d IL LMCT
S ₂₃	H-11→L	3,91	316,9	0,0164	302	π(Cl)/π(1-isoquin)→d LMCT
S ₄₀ S ₄₁ S ₄₂ S ₅₀ S ₅₅ S ₆₂ S ₆₃ S ₆₅ S ₆₈ S ₇₂ S ₈₀ S ₈₃	H→L+4 H-14→L H-2→L+3 H-5→L+3 H-12→L+2 H-15→L+1 H-15→L+1 H→L+7 H→L+8 H-17→L H-1→L+6 H-2→L+6 H-10→L+3 H-14→L+2 H-9→L+3	4,57 4,62 4,64 4,87 5,03 5,20 5,22 5,24 5,28 5,37 5,48 5,51	271,0 268,4 267,1 254,8 246,7 238,2 237,6 236,5 235,0 231,1 226,4 225,0	0,1028 0,0590 0,0874 0,0546 0,0597 0,1408 0,0959 0,1257 0,1072 0,0567 0,0649 0,0793	232	d/π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) π(1-isoquin)→d π(PPh ₃)→d π(PPh ₃)→d π(Cl)/π(1-isoquin)/π(PPh ₃)→π*(1-isoquin) π(1-isoquin)/π(PPh ₃)/π(Cl)→d π(1-isoquin)/π(PPh ₃)/π(Cl)→d d/π(1-isoquin)→π*(PPh ₃)/d d/π(1-isoquin)→π*(PPh ₃)/d π(PPh ₃)→d π(1-isoquin)→π*(PPh ₃) π(PPh ₃)→π*(PPh ₃) π(1-isoquin)→d π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) π(Cl)/π(1-isoquin)/π(PPh ₃)→d MLCT/IL LMCT LMCT LMCT LLCT/IL LMCT LMCT LMCT MLCT/LLCT MLCT/LLCT LMCT LLCT IL LMCT IL LMCT
S ₁₀₄ S ₁₀₆ S ₁₁₀	H-7→L+5 H-12→L+3 H-2→L+8 H-1→L+9	5,79 5,80 5,87	214,3 213,7 211,3	0,0653 0,0533 0,0959	208	π(PPh ₃)→π*(PPh ₃) π(Cl)/π(1-isoquin)/π(PPh ₃)→d π(PPh ₃)→π*(PPh ₃) π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) IL LMCT IL IL

Tabela 6.26. Położenie pasm elektronowych kompleksu [ReOCl(hpbi)₂]
oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} , eV	λ _{obl} , nm	f	λ _{eksp} , nm	Charakter	
S ₁₂	H-5→L H-6→L	3,53	351,3	0,0733	330	π(hpbi)→d π(hpbi)→d	LMCT LMCT
S ₁₄	H-4→L+1	3,63	341,3	0,0602		π(hpbi)→d/π*(hpbi)	LMCT/IL
S ₁₈	H-1→L+2	3,87	320,3	0,0989		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₁₉	H-1→L+3	4,01	309,5	0,2799		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₂₀	H-2→L+2	4,07	304,9	0,2827		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₂₁	H-2→L+3	4,15	298,9	0,0955		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₂₅	H-3→L+2 H-4→L+2	4,44	279,2	0,1991	294	π(hpbi)→π*(hpbi) π(hpbi)→π*(hpbi)	IL IL
S ₂₆	H-3→L+2 H-4→L+2	4,47	277,6	0,0972		π(hpbi)→π*(hpbi) π(hpbi)→π*(hpbi)	IL IL
S ₃₃	H-6→L+2	4,69	264,2	0,0517		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₃₅	H-5→L+3	4,72	262,7	0,0571		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₄₃	H-11→L+1	4,96	249,9	0,0669	246	π(hpbi)/π(Cl)→d/π*(hpbi)	LMCT/IL/LLCT
S ₅₁	H→L+10	5,28	234,9	0,0564	224	d/π(hpbi)→π*(hpbi)	MLCT/IL
S ₈₄	H-10→L+3	5,93	209,1	0,0590	198	π(Cl)/π(hpbi)→π*(hpbi)	LLCT/IL
S ₉₄	H-6→L+5	6,09	203,7	0,0852		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₉₆	H-6→L+6	6,12	202,5	0,0570		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL
S ₉₈	H-11→L+3 H-3→L+9 H-4→L+7	6,15	201,7	0,1272		π(hpbi)/π(Cl)→π*(hpbi) π(hpbi)→π*(hpbi) π(hpbi)→π*(hpbi)	LLCT IL IL
S ₁₀₀	H-3→L+7 H-3→L+10	6,17	200,9	0,2479		π(hpbi)→π*(hpbi) π(hpbi)→π*(hpbi)	IL IL
S ₁₀₁	H-3→L+7	6,20	200,1	0,0666		π(hpbi)→π*(hpbi)	IL

Tabela 6.27. Położenie pasm elektronowych kompleksu [ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂] oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} eV	λ _{obl} nm	f	λ _{eksp} nm	Charakter	
S ₆	H-2→L	3,36	368,9	0,1119	324	π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)/d	IL/LMCT
S ₁₃	H-3→L	4,04	306,6	0,0620		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)/d	IL/LMCT
S ₂₄	H-4→L+1	4,42	280,4	0,0693	240	π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
S ₄₃	H-1→L+4	5,08	244,2	0,0738		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
	H-9→L+2					π(4-OMe-2-quin)→d	LMCT
S ₄₉	H-11→L+1	5,26	235,9	0,2857		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
S ₅₀	H-2→L+5	5,27	235,2	0,7665		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
	H-4→L+3					π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)/d	IL/LMCT
S ₅₁	H-2→L+4	5,30	233,9	0,0602		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
	H-1→L+5					π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
	H-3→L+3					π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)/d	IL/LMCT
S ₅₈	H-8→L+3	5,48	226,4	0,0680		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)/d	IL/LMCT
	H-12→L+1					π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
S ₅₉	H-13→L+1	5,54	224,0	0,1285		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
	H-12→L+2					π(4-OMe-2-quin)→d	LMCT
S ₆₆	H-3→L+4	5,75	215,5	0,1994	206	π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
S ₆₉	H-3→L+5	5,81	213,6	0,1017		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
S ₇₇	H-7→L+4	5,96	208,2	0,0742		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
S ₈₄	H-1→L+6	6,11	202,9	0,1949		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL
S ₉₈	H-2→L+8	6,34	195,4	0,0646		π(4-OMe-2-quin)→π*(4-OMe-2-quin)	IL

Tabela 6.28. Położenie pasm elektronowych kompleksu [ReO(OMe)(1-isoquin)₂] oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} eV	λ _{obl} nm	f	λ _{eksp} nm	Charakter	
S ₇	H-1→L+1	3,62	342,7	0,0614	342	π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
S ₁₆	H→L+5	4,06	305,8	0,0536	308	d→π*(1-isoquin)	MLCT
S ₂₀	H-6→L	4,25	292,0	0,1506		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d	IL/LMCT
S ₄₃	H-6→L+3	5,12	242,1	0,1880	236	π(1-isoquin)→d	LMCT
S ₄₇	H-7→L+3	5,21	237,8	0,0537		π(1-isoquin)→d	LMCT
	H-8→L+2					π(OMe)/π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d	LLCT/IL/LMCT
S ₄₈	H-8→L+2	5,24	236,5	0,0714		π(OMe)/π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d	LLCT/IL/LMCT
S ₄₉	H-9→L+1	5,31	233,5	0,1746		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
S ₅₀	H-12→L+1	5,34	232,2	0,4412		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
S ₅₁	H-9→L+1	5,37	231,1	0,2648		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
	H-14→L					π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d	IL/LMCT
	H-12→L+1					π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
S ₅₃	H-9→L+2	5,44	228,1	0,1318		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d	IL/LMCT
S ₅₄	H-11→L+1	5,46	226,9	0,1266		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
	H-9→L+3					π(1-isoquin)→d	LMCT
	H-2→L+4					π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
S ₅₆	H-10→L+1	5,52	224,6	0,0603		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
	H-9→L+3					π(1-isoquin)→d	LMCT
S ₅₇	H-9→L+1	5,57	222,5	0,2567		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
	H-12→L+3					π(1-isoquin)→d	LMCT
	H-9→L+2					π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d	IL/LMCT
S ₇₆	H-14→L+1	5,96	207,9	0,0890	209	π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
	H-11→L+3					π(1-isoquin)→d	LMCT
S ₈₉	H-5→L+5	6,24	198,7	0,1537		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL
S ₉₂	H-18→L	6,29	197,1	0,0631		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d	IL/LMCT
S ₉₇	H-8→L+4	6,42	193,2	0,0511		π(OMe)/π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	LLCT/IL
S ₁₀₃	H-10→L+4	6,51	190,4	0,1350		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)	IL

Tabela 6.29. Położenie pasm elektronowych kompleksu [ReOCl(1-isoquin)₂] oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} eV	λ _{obl} nm	f	λ _{eksp} nm	Charakter
S ₉	H-5→L	3,62	342,1	0,0576	346	π(1-isoquin)→d/π*(1-isoquin) LMCT/IL
S ₁₈	H-5→L+1	4,02	308,4	0,0811	303	π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d IL/LMCT
S ₂₇	H-9→L+1	4,48	276,9	0,0317		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d IL/LMCT
S ₂₉	H-3→L+2	4,57	271,0	0,0654		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) IL
S ₄₆	H→L+5	5,17	239,7	0,4918	231	d→π*(1-isoquin) MLCT
	H-11→L+2					π(1-isoquin)/π(Cl)→π*(1-isoquin) IL/LLCT
S ₄₉	H-14→L+1	5,23	236,9	0,0686		π(1-isoquin)/π(Cl)→π*(1-isoquin)/d IL/LLCT/LMCT
S ₅₀	H-4→L+3	5,25	236,2	0,1847		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d IL/LMCT
S ₅₁	H-5→L+3	5,28	234,8	0,0872		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d IL/LMCT
S ₅₂	H→L+7	5,29	234,6	0,1117		d→π*(1-isoquin) MLCT/LLCT
S ₅₅	H-6→L+3	5,36	231,2	0,3179		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d IL/LMCT
S ₅₆	H-15→L+1	5,38	230,4	0,1235		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d IL/LMCT
S ₅₈	H-7→L+3	5,46	227,0	0,1637		π(Cl)→π*(1-isoquin)/d LLCT/LMCT
S ₅₉	H-12→L+2	5,49	226,0	0,0887		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) IL
S ₆₂	H→L+8	5,56	223,1	0,0744		d→π*(1-isoquin) MLCT
S ₇₁	H-19→L	5,81	213,3	0,0900	211	π(1-isoquin)→d/π*(1-isoquin) LMCT/IL
	H-18→L					π(1-isoquin)→d/π*(1-isoquin) LMCT/IL
	H-13→L+2					π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) IL
S ₈₂	H→L+11	5,99	207,0	0,0791		d→π*(1-isoquin) MLCT
S ₈₈	H-12→L+3	6,21	199,8	0,1287		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin)/d IL/LMCT
S ₁₀₅	H-8→L+4	6,47	191,5	0,0816		π(1-isoquin)/π(Cl)→π*(1-isoquin) IL/LLCT
S ₁₀₉	H-2→L+8	6,54	189,6	0,0918		π(1-isoquin)→π*(1-isoquin) IL

Tabela 6.30. Położenie pasm elektronowych kompleksu [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)] oraz odpowiadające im obliczone przejścia elektronowe.

Stan	Przejście	E _{obl} eV	λ _{obl} nm	f	λ _{eksp} nm	Charakter
S ₇	H-3→L	3,20	387,6	0,0661	330	π(Hhpbi)/π(hpbi)→d LMCT
	H-2→L+1					π(hpbi)→d LMCT
S ₁₈	H-6→L	3,72	333,4	0,0635		π(hpbi)→d LMCT
	H-8→L					π(hpbi)/π(Hhpbi)→d LMCT
S ₂₄	H-8→L+1	3,97	312,6	0,0630		π(hpbi)/π(Hhpbi)→d LMCT
S ₂₅	H-3→L+2	3,98	311,7	0,2160	299	π(Hhpbi)/π(hpbi)→π*(Hhpbi) IL
S ₂₆	H-1→L+4	4,05	306,4	0,1417		π(hpbi)→π*(hpbi) IL
S ₂₈	H-2→L+3	4,08	304,2	0,3789		π(hpbi)→π*(hpbi) IL
S ₃₀	H-3→L+3	4,24	292,3	0,0855		π(Hhpbi)/π(hpbi)→π*(hpbi) IL
S ₃₅	H-3→L+4	4,36	284,1	0,0900		π(Hhpbi)/π(hpbi)→π*(hpbi) IL
S ₃₆	H-6→L+2	4,41	281,4	0,1108		π(hpbi)→π*(Hhpbi) IL
	H-3→L+4					π(Hhpbi)/π(hpbi)→π*(hpbi) IL
S ₃₈	H-5→L+3	4,45	278,5	0,1919		π(hpbi)→π*(hpbi) IL
S ₄₀	H-4→L+3	4,48	276,5	0,1270		π(hpbi)→π*(hpbi) IL
S ₆₈	H→L+12	5,10	243,0	0,0462	242	d/π(hpbi)→π*(hpbi) MLCT/IL
S ₉₀	H-3→L+6	5,56	223,0	0,0961		π(Hhpbi)/π(hpbi)→π*(hpbi) IL

Analiza danych zawartych w tabelach 6.22–6.30 pozwala stwierdzić, że o kształcie widm elektronowych kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) w zakresie 400–180 nm decydują przede wszystkim przejścia w obrębie ligandów. Moce oscylatora obliczonych w tym zakresie przejść elektronowych $\pi(\text{N-O}) \rightarrow d$, $\pi(\text{X}) \rightarrow d$ i $\pi(\text{X}) \rightarrow \pi^*(\text{N-O})$ są znacznie niższe w porównaniu z mocami oscylatora pasm $\pi(\text{N-O}) \rightarrow \pi^*(\text{N-O})$. Przejścia o mniejszych mocach oscylatora nie wpływają na postać widma i nie mają znaczenia w interpretacji, przejścia takie często nazywa się ciemnymi.

W przypadku kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ na kształt pasm widm elektronowych w zakresie 400–180 nm decydujący wpływ mają przejścia *LMCT*, *LLCT* i *IL*. W wyżej energetyczne pasma wyraźny wkład wnoszą przejścia przeniesienia ładunku z liganda na metal. Moce oscylatora obliczonych przejść elektronowych typu *MLCT* w tym zakresie są znacznie niższe. Najwyżej energetyczne pasmo absorpcji tych kompleksów odpowiada przejściom wewnątrz ligandów lub między ligandami.

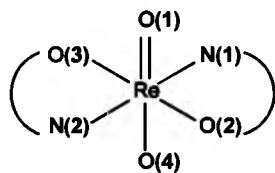
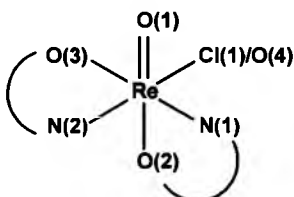
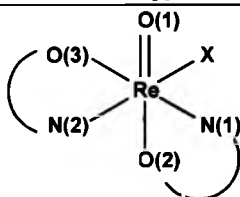
6.6. Charakterystyka rozkładu ładunków w kompleksach renu(V)

W kompleksach $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$), $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ ren występuje formalnie na V stopniu utlenienia, a jego konfiguracja elektronów walencyjnych jest następująca $(5d_{xy})^2$. Jony Cl^- , OMe^- i O^{2-} mają formalnie ładunek -1 , -1 i -2 . Cząsteczka PPh_3 jest elektrycznie obojętna, a ligand chelatowy ma formalnie ładunek -1 zlokalizowany na atomie tlenu.

Rozkład ładunków na poszczególnych atomach w związkach kompleksowych renu(V) $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ wyznaczony przy wykorzystaniu naturalnej analizy populacyjnej NPA (*Natural Population Analysis*) prezentuje tabela 6.31.

Tabela 6.31. Rozkład ładunków na poszczególnych atomach w cząsteczkach związków kompleksowych [ReOCl₂(N-O)(PPh₃)], [ReOX(N-O)] (X = OMe, Cl), [ReO(hmbi)₂(PPh₃)]⁺, [ReO(hmbi)₂(py)]⁺ i [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]⁺ wyznaczony metodą NPA.

N-O =	hmbi	hpbi	hmpbt	4-OMe-2-quin	1-isoquin	2-bim	3-ind
[ReOCl ₂ (N-O)(PPh ₃)]							
Re(1)	+0,255	+0,292	+0,270	+0,274	+0,274	+0,265	+0,262
O(1)	-0,355	-0,337	-0,342	-0,333	-0,330	-0,306	-0,335
O(2)	-0,636	-0,607	-0,595	-0,648	-0,639	-0,656	-0,646
N(1)	-0,462	-0,468	-0,229	-0,421	-0,410	-0,456	-0,213
P(1)	+1,546	+1,503	+1,503	+0,535	+1,544	+1,549	+1,544
Cl(1)	-0,307	-0,268	-0,272	-0,242	-0,246	-0,233	-0,244
Cl(2)	-0,263	-0,267	-0,238	-0,210	-0,214	-0,215	-0,203
N-O =	hpbi						
[ReOCl(N-O) ₂]							
Re(1)	+0,291						
O(1)	-0,326						
O(2)	-0,598						
N(1)	-0,471						
P(1)	+1,519						
Cl(1)	-0,339						
Cl(2)	-0,293						
N-O =	hpbi	hpbi	hpbo	hpbt	hmpbt		
X =	OMe	Cl	Cl	Cl	Cl		
[ReOX(N-O) ₂]							
Re(1)	+1,155	+1,473	+0,904	+1,461	+0,869		
O(1)	-0,423	-0,482	-0,368	-0,492	-0,373		
O(2)	-0,649	-0,695	-0,618	-0,687	-0,610		
O(3)	-0,630	-0,672	-0,593	-0,664	-0,589		
N(1)	-0,482	-0,536	-0,488	-0,516	-0,248		
N(2)	-0,495	-0,538	-0,491	-0,518	-0,251		
Cl(1)/O(4)	-0,642	-0,436	-0,287	-0,414	-0,273		

N-O =	2-quin		4-OMe-2-quin			8-quin	
$[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$							
Re(1)	+1,091		+1,091			+1,106	
O(1)	-0,377		-0,380			-0,386	
O(4)	-0,614		-0,617			-0,619	
O(2)	-0,660		-0,658			-0,671	
O(3)	-0,667		-0,665			-0,685	
N(1)	-0,413		-0,434			-0,431	
N(2)	-0,419		-0,441			-0,437	
N-O =	1-isoquin	1-isoquin	2-pic	2-pic	2,5-dipic	2-bim	3-ind
X =	OMe	Cl	OMe	Cl	Cl	Cl	Cl
$[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$							
Re(1)	+1,195	+0,934	+1,190	+0,926	+1,192	+0,939	+0,902
O(1)	-0,423	-0,362	-0,417	-0,357	-0,659	-0,310	-0,361
O(4)/Cl(1)	-0,621	-0,246	-0,619	-0,236	-0,616	-0,295	-0,232
O(2)	-0,651	-0,630	-0,658	-0,634	-0,659	-0,650	-0,633
O(3)	-0,630	-0,600	-0,633	-0,601	-0,630	-0,614	-0,606
N(1)	-0,429	-0,429	-0,428	-0,429	-0,430	-0,462	-0,231
N(2)	-0,438	-0,429	-0,437	-0,428	-0,440	-0,480	-0,239
N-O =	hmbi		hmbi			hpbi	
X =	PPh ₃		py			Hhpbi	
$[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]^+$							
Re(1)	+0,732		+1,085			+1,159	
O(1)	-0,365		-0,386			-0,373	
O(2)	-0,666		-0,657			-0,714	
O(3)	-0,631		-0,632			-0,622	
N(1)	-0,501		-0,503			-0,493	
N(2)	-0,498		-0,492			-0,498	
X	+1,507		-0,448			-0,652	

Dla wszystkich oksokompleksów renu(V) wyliczony metodą *NPA* ładunek na atomie centralnym jest znacznie niższy od formalnego stopnia utlenienia +5. Przyjmuje on wartości z przedziału od +0,255 do +1,473, przy czym najmniejszy wyliczony ładunek dotyczy atomu renu kompleksu *cis*-Cl,Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)], a największy atomu renu związku [ReOCl(hpbi)₂]. Metal uzyskuje gęstość elektronową od wszystkich swoich ligandów przez utworzenie wiązań σ metal–ligand oraz w rezultacie przeniesienia gęstości elektronowej z wypełnionych lub częściowo wypełnionych orbitali π ligandów σ -donorowo/ π -donorowych.

W efekcie przeniesienia gęstości elektronowej z ligandów na metal ładunki ujemne zgromadzone na jonach X^- i terminalnych ligandach okso są znacznie mniejsze od przyjętego formalnie dla jonów X^- i O^{2-} odpowiednio ładunku -1 i -2 , a na atomach fosforu zgromadzony jest duży ładunek dodatni. Przeniesienie gęstości elektronowej z poszczególnych ligandów na atom renu potwierdza również rozkład gęstości elektronowej na poszczególnych orbitalach *5d* atomów centralnych w związkach kompleksowych renu(V) [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)], [ReOX(N–O)₂], [ReO(hmbi)₂(PPh₃)]⁺, [ReO(hmbi)₂(py)]⁺ i [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]⁺ (tabela 6.32). W rezultacie utworzenia wiązań σ metal–ligand obserwuje się częściowe obsadzenie orbitali $5d_{x^2-y^2}$ i $5d_z^2$, które formalnie dla jonu renu(V) (o konfiguracji elektronów walencyjnych $(5d_{xy})^2$) powinny być niezajęte. Z kolei, częściowe obsadzenie orbitali $5d_{xz}$ i $5d_{yz}$ jest wynikiem przeniesienia gęstości elektronowej z wypełnionych lub częściowo wypełnionych orbitali π ligandów σ -donorowo/ π -donorowych. W badanych kompleksach renu(V) charakter π -donorowy wykazują ligandy okso, metkoso, chlorkowy oraz donorowe atomy tlenu ligandów chelatowych. Oprócz wypełnionego orbitalu decydującego o ich σ -donorowych właściwościach posiadają one również wypełnione orbitale zdolne do udziału w wiązaniu π w wyniku nakładania się z niezapełnionym orbitalem metalu. Obsadzenie natomiast orbitalu $5d_{xy}$, będącego formalnie orbitalem niewiążącym zajęty przez parę elektronową, wskazuje na przesunięcie gęstości elektronowej z metalu na niezapełnione lub częściowo wypełnione orbitale zdolne do nakładania się z orbitalem metalu w rezultacie utworzenia redonorowego wiązania π (*back-bonding*). W badanych kompleksach właściwości akceptorowe wykazuje N-heterocykliczne pierścienie aromatyczne (benzimidazolowy, benzooksazolowy, benzotiazolowy, benzotriazolowy, indazolowy, chinolinowy, izochinolinowy, pirydynowy) oraz skoordynowana trifenylofosfina. Związki N-heterocykliczne wiążą się z atomem metalu wiązaniem σ za pomocą wolnej pary elektronów zlokalizowanej na atomie azotu typu pirydynowego, a wiązanie π -redonorowe powstaje za pośrednictwem zdelokalizowanego orbitalu pierścienia. Za właściwości σ -donorowe cząsteczki trifenylofosfiny odpowiada wolna para elektronowa zlokalizowana na atomie fosforu,

a w wiązaniu π -redonorowym główną rolę odgrywają orbitale $\sigma^*(P-C)$ lub niezajęte orbitale $3d$ fosforu, co było szczegółowo dyskutowane w rozdziale 3.22.

Tabela 6.32. Rozkład gęstości elektronowej na poszczególnych $5d$ orbitalach atomów renu w kompleksach $[ReOCl_2(N-O)(PPh_3)]$, $[ReOX(N-O)_2]$ ($X = Cl, OMe$), $[ReO(hmbi)_2(PPh_3)]^+$, $[ReO(hmbi)_2(py)]^+$ i $[ReO(hpbi)_2(Hhpbi)]^+$.

Oksokompleks renu(V)	$5d_{xy}$	$5d_{xz}$	$5d_{yz}$	$5d_{x^2-y^2}$	$5d_z^2$
$[ReO(OMe)(hpbi)_2]$	1.028	0.819	0.843	1.551	0.801
$[ReOCl(hpbi)_2]$	1.126	0.861	0.859	1.514	0.817
$[ReOCl(hpbo)_2]$	1.203	0.871	0.848	1.433	0.813
$[ReOCl(hpbt)_2]$	1.057	0.866	0.861	1.584	0.819
$[ReOCl(hmpbt)_2]$	1.023	0.979	0.876	1.475	0.834
$[ReO(OMe)(2-quin)_2]$	1.858	0.841	0.818	0.793	0.793
$[ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)_2]$	1.885	0.846	0.809	0.767	0.793
$[ReO(OMe)(8-quin)_2]$	1.186	0.872	0.799	1.438	0.795
$[ReO(OMe)(1-isoquin)_2]$	0.840	0.824	0.868	1.678	0.799
$[ReOCl(1-isoquin)_2]$	0.896	0.854	0.892	1.695	0.800
$[ReO(OMe)(2-pic)_2]$	0.900	0.819	0.811	1.685	0.801
$[ReOCl(2-pic)_2]$	0.944	0.843	0.831	1.723	0.807
$[ReO(OMe)(2,5-dipic)_2]$	0.763	0.833	0.892	1.728	0.800
$[ReOCl(2-bim)_2]$	1.726	0.924	0.866	0.790	0.828
$[ReOCl(3-ind)_2]$	0.858	0.863	0.848	1.782	0.802
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(hmbi)(PPh_3)]$	1.086	0.836	0.912	1.808	0.880
<i>trans</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(hpbi)(PPh_3)]$	1.068	1.673	0.876	0.929	0.953
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(hpbi)(PPh_3)]$	0.844	1.042	0.988	1.197	1.433
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(hmpbt)(PPh_3)]$	0.948	1.038	1.078	1.173	1.279
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(4-OMe-2-quin)(PPh_3)]$	1.149	0.934	1.066	1.506	0.854
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(1-isoquin)(PPh_3)]$	1.260	0.868	0.884	1.635	0.859
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(2-bim)(PPh_3)]$	1.108	0.831	0.959	1.739	0.873
<i>cis</i> -Cl,Cl- $[ReOCl_2(3-ind)(PPh_3)]$	1.194	0.852	0.841	1.758	0.858
$[ReO(hmbi)_2(PPh_3)]^+$	1.588	0.893	0.827	1.141	0.844
$[ReO(hmbi)_2(py)]^+$	1.797	0.900	0.815	0.778	0.803
$[ReO(hpbi)_2(Hhpbi)]^+$	1.171	1.044	0.855	1.074	0.894

Szczegółowa analiza danych zawartych w tabelach 6.31 i 6.32 pozwala stwierdzić, że większy ładunek na atomie renu obserwuje się w kompleksach $[ReOX(N-O)_2]$ (od +0,869 do +1,473). Atomy centralne związków $[ReOCl_2(N-O)(PPh_3)]$ są mniej elektrododatnie. W tej grupie połączeń ładunek zgromadzony na atomach renu przyjmuje znacznie niższe wartości z przedziału od +0,255 do +0,292. Jest to rezultatem stosunkowo silnych σ -donorowych właściwości trifenylfosfiny oraz obecności dwóch jonów chlorkowych, będących ligandami σ -donorowo/ π -donorowymi.

W kompleksach $[ReO(OMe)(N-O)_2]$ z liniowym ugrupowaniem $\{O=Re-OMe\}^{2+}$ ładunki na atomach centralnych zmieniają się w niewielkim stopniu. Wynika to z dużego podobieństwa ligandów N,O-donorowych – wszystkie zawierają donorową grupę karboksylową

i są oparte na pierścieniu chinolinowym. Większe różnice, jeżeli chodzi o ładunek zgromadzony na atomie renu, zauważa się w grupie kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) z kątowym ugrupowaniem $\{\text{O}=\text{Re}-\text{X}\}^{2+}$. W kompleksach $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) z N-heterocyklicznymi kwasami karboksylowymi wyższe ładunki dodatnie na atomie centralnym obserwuje się dla połączeń z ligandem metokso niż dla kompleksów chlorkowych. Odwrotne relacje obserwuje się w przypadku kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$ z azolowymi ligandami z fenolową grupą hydroksylową $[\text{ReOCl}(\text{hpbi})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{hpbi})_2]$. W tym przypadku zastąpienie liganda metokso jonem chlorkowym prowadzi do wzrostu ładunku zgromadzonego na atomie centralnym.

We wszystkich związkach kompleksowych $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N}-\text{O})_2]$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ atomy tlenu N,O-donorowych ligandów i liganda metokso są bardziej elektroujemne w porównaniu z terminalnym ligandem okso, co potwierdza silniejszą delokalizację gęstości elektronowej z atomów O(1) na atom renu i pozostaje w zgodności z dyskutowanymi w rozdziale 3.1.2 różnicami w długościach wiązań $\text{Re}-\text{O}(1)$ i $\text{Re}-\text{O}_{\text{NO/OMe}}$.

W kompleksach *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{N}-\text{O})(\text{PPh}_3)]$ obserwuje się także wyraźne różnice w wartościach ładunków zgromadzonych na jonach chlorkowych. Mniejszą delokalizację gęstości elektronowej stwierdza się dla jonów chlorkowych zajmujących położenie *trans* w stosunku do atomu fosforu cząsteczki trifenylfosfiny. Jest to konsekwencją silnego efektu *trans* cząsteczki trifenylfosfiny i pozostaje w zgodności z długościami wiązań $\text{Re}-\text{Cl}(1)$ i $\text{Re}-\text{Cl}(2)$.

W szeregu $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ obserwuje się wzrost wartości ładunku zgromadzonego na atomie centralnym. Obniżenie ładunku na atomie renu w jonie $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$ w porównaniu z $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ wskazuje na silniejsze właściwości donorowe trifenylfosfiny w porównaniu z pirydyną.

Co ciekawe, nie zauważa się wyraźnych różnic jeżeli chodzi o rozkład ładunków na centralnym atomie metalu i donorowych atomach ligandów pomiędzy izomerami *cis*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ i *trans*-Cl,Cl- $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$.

6.7. Opis wiązania $[\text{Re}=\text{O}]^{3+}$ w kompleksach renu(V) (NBO)

W metodzie NBO naturalne orbitale wiązań są tworzone na bazie naturalnych hybrydów atomowych (NHO). Każde wiązanie σ_{AB} , może być zapisane przy pomocy dwóch zorientowanych hybrydów walencyjnych, h_{A} i h_{B} zlokalizowanych na atomach A i B:

$$\sigma_{AB}=c_A h_A+c_B h_B$$

gdzie parametry c_A i c_B odpowiadają współczynnikom polaryzacji, a zależność między nimi zmienia się płynnie od $c_A = c_B$ dla wiązania kowalencyjnego, do $c_A \gg c_B$ dla wiązania jonowego. Każdej kombinacji addytywnej elektronów walencyjnych tworzącej naturalny orbital wiązania NBO, zwanej orbitalem typu Lewisa (*Lewis-type orbital*) odpowiada oddziaływanie subtraktywne, nazywane orbitalem antywiązącym NBO lub orbitalem nie-Lewisa NBO (*non-Lewis type orbital*):

$$\sigma_{AB}^*=c_B h_A-c_A h_B$$

Niskie obsadzenie naturalnych orbitali antywiązących NBO wskazuje na pewne odstępstwa od wyidealizowanej struktury Lewisa i odzwierciedla efekt delokalizacji. Utworzeniu każdego wiązania w metodzie NBO towarzyszy pewna energia oddziaływania $\sigma \rightarrow \sigma^*$ donor-akceptor, którą może być określona na podstawie teorii zaburzeń drugiego rzędu. Jeśli donorem gęstości elektronowej jest orbital i , a akceptorem orbital j , energia stabilizacji wiązania $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$ wynosi:

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = -2 \frac{(\sigma_i | F | \sigma_j)^2}{\epsilon_j^* - \epsilon_i}$$

gdzie F jest operatorem Focka lub Kohn-Shama, a ϵ_i oraz ϵ_j^* są odpowiednio energiami orbitali NBO dla donora i akceptora gęstości elektronowej.

Dla każdego oddziaływania $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$, do początkowych naturalnych orbitali wiążących NBO dodawany jest niewielki udział naturalnych orbitali antywiązących NBO, co prowadzi do uzyskania naturalnie zlokalizowanego orbitalu cząsteczkowego NLMO Ω_i . Każdy semi-zlokalizowany NLMO Ω_i może być wyrażony poprzez liniową kombinację wyjściowej struktury NBO typu Lewisa σ_i (ze współczynnikiem $c_{ii} = 1$) i pozostałymi nieznacznymi udziałami ($c_{ii} = 0$) pochodzącymi od oddziaływań nie-Lewisowskich (NL) NBO σ_i^* :

$$\Omega_i = c_{ii} \sigma_i + \sum_j^{NL} c_{ji} \sigma_j^*$$

Przedstawiony zapis odzwierciedla efekt delokalizacji $\sigma_i \rightarrow \sigma_j^*$, co jest bliskie koncepcji struktury elektronowej cząsteczki rozważanej przez chemików [211].

Charakterystyka orbitali wiązania Re–O(1) wyznaczonych metodą NBO (*Natural Bond Orbitals*) dla kompleksów $[\text{ReOCl}_2(\text{N–O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N–O})]$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]^+$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]^+$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]^+$ została zawarta w tabelach 6.33 i 6.34.

Tabela 6.33. Orbitale wiązań Re–O₂ związków kompleksowych [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)], [ReOX(N–O)] i [ReO(hpbi)₂(Hhpbi)]Cl wyznaczone metodą *Natural Bond Analysis*.

Wiązanie	Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania	Naturalny orbital wiązania*	Obsadzenie
<i>cis</i>-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hmbi)(PPh₃)]				
Re–O(1)	1.954	[22%]0.468 (sp ^{0.33} d ^{4.92}) _{Re} + [78%]0.884 (sp ^{1.13}) _O	[78%]0.884 (sp ^{0.33} d ^{4.92}) _{Re} – [22%]0.468 (sp ^{1.13}) _O	0.197
Re–O(1)	1.983	[31%]0.554 (d) _{Re} + [69%]0.833 (p) _O	[69%]0.833 (d) _{Re} – [31%]0.554 (p) _O	0.258
Re–O(1)	1.980	[33%]0.570 (d) _{Re} + [67%]0.821 (p) _O	[67%]0.821 (d) _{Re} – [33%]0.570 (p) _O	0.237
<i>cis</i>-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)]				
Re–O(1)	1.952	[22%]0.472 (sp ^{0.29} d ^{4.99}) _{Re} + [78%]0.882 (sp ^{1.20}) _{O(1)}	[78%]0.882 (sp ^{0.29} d ^{4.99}) _{Re} – [22%]0.472 (sp ^{1.20}) _O	0.186
Re–O(1)	1.984	[31%]0.558 (d) _{Re} + [69%]0.830 (p) _O	[69%]0.830 (d) _{Re} – [31%]0.558 (p) _O	0.228
Re–O(1)	1.984	[32%]0.569 (d) _{Re} + [68%]0.823 (p) _O	[68%]0.823 (d) _{Re} – [32%]0.569 (p) _O	0.252
<i>cis</i>-Cl₂Cl-[ReOCl₂(hmpbta)(PPh₃)]				
Re–O(1)	1.964	[23%]0.479 (sp ^{0.42} d ^{4.48}) _{Re} + [77%]0.878 (sp ^{1.20}) _O	[77%]0.878 (sp ^{0.42} d ^{4.48}) _{Re} – [23%]0.479 (sp ^{1.20}) _O	0.209
Re–O(1)	1.987	[32%]0.561 (d) _{Re} + [68%]0.828 (p) _O	[68%]0.828 (d) _{Re} – [32%]0.561 (p) _O	0.253
Re–O(1)	1.985	[35%]0.571 (d) _{Re} + [65%]0.821 (p) _O	[65%]0.821 (d) _{Re} – [35%]0.571 (p) _O	0.266
<i>cis</i>-Cl₂Cl-[ReOCl₂(4-OMe-2-quin)(PPh₃)]				
Re–O(1)	1.953	[23%]0.479 (sp ^{0.29} d ^{3.10}) _{Re} + [77%]0.878 (sp ^{1.25}) _O	[77%]0.878 (sp ^{0.29} d ^{3.10}) _{Re} – [23%]0.479 (sp ^{1.25}) _O	0.180
Re–O(1)	1.978	[29%]0.542 (d) _{Re} + [71%]0.840 (p) _O	[71%]0.840 (d) _{Re} – [29%]0.542 (p) _O	0.240
Re–O(1)	1.972	[32%]0.565 (d) _{Re} + [68%]0.825 (p) _O	[68%]0.825 (d) _{Re} – [32%]0.565 (p) _O	0.201
<i>cis</i>-Cl₂Cl-[ReOCl₂(1-isoquin)(PPh₃)]				
Re–O(1)	1.950	[23%]0.484 (sp ^{0.29} d ^{3.17}) _{Re} + [77%]0.875 (sp ^{1.35}) _O	[77%]0.875 (sp ^{0.29} d ^{3.17}) _{Re} – [23%]0.484 (sp ^{1.35}) _O	0.175
Re–O(1)	1.978	[30%]0.552 (d) _{Re} + [70%]0.834 (p) _O	[70%]0.834 (d) _{Re} – [30%]0.552 (p) _O	0.232
Re–O(1)	1.973	[31%]0.554 (d) _{Re} + [69%]0.832 (p) _O	[69%]0.832 (d) _{Re} – [31%]0.554 (p) _O	0.233
<i>cis</i>-Cl₂Cl-[ReOCl₂(2-bim)(PPh₃)]				
Re–O(1)	1.954	[23%]0.484 (sp ^{0.22} d ^{3.24}) _{Re} + [77%]0.875 (sp ^{1.42}) _O	[77%]0.875 (sp ^{0.22} d ^{3.24}) _{Re} – [23%]0.484 (sp ^{1.42}) _O	0.181
Re–O(1)	1.974	[31%]0.554 (d) _{Re} + [69%]0.833 (p) _O	[69%]0.833 (d) _{Re} – [31%]0.554 (p) _O	0.208
Re–O(1)	1.971	[31%]0.557 (d) _{Re} + [69%]0.831 (p) _O	[69%]0.831 (d) _{Re} – [31%]0.557 (p) _O	0.211
[ReOCl(hpbi)₂]				
Re–O(1)	1.984	[31%]0.486 (d) _{Re} + [69%]0.874 (sp ^{2.11}) _O	[69%]0.874 (d) _{Re} – [31%]0.486 (sp ^{2.11}) _O	0.322
Re–O(1)	1.991	[32%]0.555 (d) _{Re} + [68%]0.832 (p) _O	[68%]0.832 (d) _{Re} – [32%]0.555 (p) _O	0.284
Re–O(1)	1.986	[30%]0.564 (d) _{Re} + [70%]0.826 (p) _O	[70%]0.826 (d) _{Re} – [30%]0.564 (p) _O	0.296
[ReO(OMe)(2-quin)₂]				
Re–O(1)	1.991	[27%]0.518 (sp ^{2.17} d) _{Re} + [73%]0.856 (sp ^{4.38}) _O	[73%]0.856 (sp ^{2.17} d) _{Re} – [27%]0.518 (sp ^{4.38}) _O	0.309
Re–O(1)	1.990	[29%]0.535 (sp ^{1.62} d) _{Re} + [71%]0.845 (sp ^{2.66}) _O	[71%]0.845 (sp ^{1.62} d) _{Re} – [29%]0.535 (sp ^{2.66}) _O	0.240
Re–O(1)	1.985	[33%]0.573 (d) _{Re} + [67%]0.819 (p) _O	[67%]0.819 (d) _{Re} – [33%]0.573 (p) _O	0.276
[ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂]				
Re–O(1)	1.992	[27%]0.517 (sp ^{2.11} d) _{Re} + [73%]0.856 (sp ^{4.25}) _O	[73%]0.856 (sp ^{2.11} d) _{Re} – [27%]0.517 (sp ^{4.25}) _O	0.308
Re–O(1)	1.990	[29%]0.537 (sp ^{1.64} d) _{Re} + [71%]0.844 (sp ^{1.64}) _O	[71%]0.844 (sp ^{1.64} d) _{Re} – [29%]0.537 (sp ^{1.64}) _O	0.236
Re–O(1)	1.986	[33%]0.572 (d) _{Re} + [67%]0.821 (p) _O	[67%]0.821 (d) _{Re} – [33%]0.572 (p) _O	0.279
[ReO(OMe)(8-quin)₂]				
Re–O(1)	1.993	[24%]0.494 (sp ^{1.51} d) _{Re} + [76%]0.869 (sp ^{1.66}) _O	[76%]0.869 (sp ^{1.51} d) _{Re} – [24%]0.494 (sp ^{1.66}) _O	0.315
Re–O(1)	1.991	[31%]0.554 (sp ^{3.94} d) _{Re} + [69%]0.833 (sp ^{10.23}) _O	[69%]0.833 (sp ^{3.94} d) _{Re} – [31%]0.554 (sp ^{10.23}) _O	0.241
Re–O(1)	1.986	[33%]0.571 (d) _{Re} + [67%]0.821 (p) _O	[67%]0.821 (d) _{Re} – [33%]0.571 (p) _O	0.262
[ReO(OMe)(1-isoquin)₂]				
Re–O(1)	1.896	[19%]0.435 (sp ^{1.83} d ^{2.56}) _{Re} + [81%]0.900 (sp ^{1.55}) _O	[81%]0.900 (sp ^{1.83} d ^{2.56}) _{Re} – [19%]0.435 (sp ^{1.55}) _O	0.101
Re–O(1)	1.939	[26%]0.514 (d) _{Re} + [74%]0.858 (p) _O	[74%]0.858 (d) _{Re} – [26%]0.514 (p) _O	0.224
Re–O(1)	1.943	[28%]0.530 (sp ^{1.00} d ^{5.05}) _{Re} + [72%]0.848 (p) _O	[72%]0.848 (sp ^{1.00} d ^{5.05}) _{Re} – [28%]0.530 (p) _O	0.226
[ReOCl(1-isoquin)₂]				
Re–O(1)	1.911	[21%]0.454 (sp ^{1.71} d ^{3.09}) _{Re} + [79%]0.891 (sp ^{1.37}) _O	[79%]0.891 (sp ^{1.71} d ^{3.09}) _{Re} – [21%]0.454 (sp ^{1.37}) _O	0.103
Re–O(1)	1.927	[26%]0.512 (d) _{Re} + [74%]0.859 (p) _O	[74%]0.859 (d) _{Re} – [26%]0.512 (p) _O	0.222
Re–O(1)	1.954	[30%]0.550 (d) _{Re} + [70%]0.836 (p) _O	[70%]0.836 (d) _{Re} – [30%]0.550 (p) _O	0.206
[ReO(OMe)(2-pic)₂]				
Re–O(1)	1.983	[24%]0.495 (sp ^{0.59} d ^{10.81}) _{Re} + [76%]0.869 (sp ^{1.75}) _O	[76%]0.869 (sp ^{0.59} d ^{10.81}) _{Re} – [24%]0.495 (sp ^{1.75}) _O	0.273
Re–O(1)	1.990	[30%]0.546 (d) _{Re} + [70%]0.838 (p) _O	[70%]0.838 (d) _{Re} – [30%]0.546 (p) _O	0.260
Re–O(1)	1.982	[31%]0.553 (d) _{Re} + [69%]0.833 (p) _O	[69%]0.833 (d) _{Re} – [31%]0.553 (p) _O	0.275

[ReOCl(2-pic) ₂]				
Re–O(1)	1.986	[26%]0.507 (sp ^{0.64} d) _{Re} + [74%]0.862 (sp ^{1.39}) _O	[74%]0.862 (sp ^{0.64} d) _{Re} – [26%]0.507 (sp ^{1.39}) _O	0.247
Re–O(1)	1.990	[30%]0.545 (d) _{Re} + [70%]0.838 (p) _O	[70%]0.838 (d) _{Re} – [30%]0.545 (p) _O	0.267
Re–O(1)	1.986	[32%]0.568 (d) _{Re} + [68%]0.823 (p) _O	[68%]0.823 (d) _{Re} – [32%]0.568 (p) _O	0.242
[ReOCl(2-bim) ₂]				
Re–O(1)	1.944	[26%]0.513 (sp ^{2.00} d ^{8.88}) _{Re} + [74%]0.859 (sp ^{4.25}) _O	[74%]0.859 (sp ^{2.00} d ^{8.88}) _{Re} – [26%]0.513 (sp ^{4.25}) _O	0.152
Re–O(1)	1.907	[22%]0.473 (sp ^{3.28} d ^{7.07}) _{Re} + [78%]0.881 (sp ^{3.27}) _O	[78%]0.881 (sp ^{3.28} d ^{7.07}) _{Re} – [22%]0.473 (sp ^{3.27}) _O	0.159
Re–O(1)	1.942	[30%]0.549 (d) _{Re} + [70%]0.836 (p) _O	[70%]0.836 (d) _{Re} – [30%]0.549 (p) _O	0.154
[ReOCl(3-ind) ₂]				
Re–O(1)	1.918	[21%]0.458 (sp ^{1.53} d ^{3.08}) _{Re} + [79%]0.889 (sp ^{1.44}) _O	[79%]0.889 (sp ^{1.53} d ^{3.08}) _{Re} – [21%]0.458 (sp ^{1.44}) _O	0.104
Re–O(1)	1.919	[26%]0.512 (d) _{Re} + [74%]0.859 (p) _O	[74%]0.859 (d) _{Re} – [26%]0.512 (p) _O	0.235
Re–O(1)	1.959	[31%]0.553 (d) _{Re} + [69%]0.834 (p) _O	[69%]0.834 (d) _{Re} – [31%]0.553 (p) _O	0.226
[ReO(Hhpbi)(hpbi) ₂]				
Re–O(1)	1.994	[26%]0.506 (sp ^{0.71} d) _{Re} + [74%]0.862 (sp ^{1.47}) _O	[74%]0.862 (sp ^{0.71} d) _{Re} – [26%]0.506 (sp ^{1.47}) _O	0.273
Re–O(1)	1.990	[31%]0.554 (d) _{Re} + [69%]0.833 (p) _O	[69%]0.833 (d) _{Re} – [31%]0.554 (p) _O	0.280
Re–O(1)	1.989	[31%]0.561 (d) _{Re} + [69%]0.828 (p) _O	[69%]0.828 (d) _{Re} – [31%]0.561 (p) _O	0.238

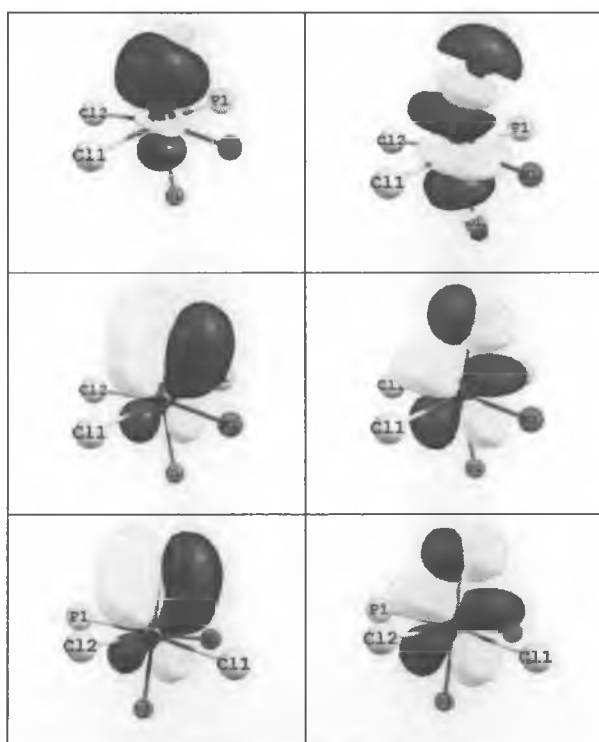
Tabela 6.34. Orbitale wiązań Re–O_i związków kompleksowych [ReOCl₂(N–O)(PPh₃)], [ReOX(N–O)], [ReO(hmbi)₂(PPh₃)](ReO₄) i [ReO(hmbi)₂(py)]Cl wyznaczone metodą *Natural Bond Analysis*.

Wiązanie	Obsadzenie	Naturalny orbital wiązania	Naturalny orbital wiązania*	Obsadzenie
<i>trans</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (hpbi)(PPh ₃)]				
Re–O(1)	1.987	[31%]0.555 (d) _{Re} + [69%]0.832 (p) _O	[69%]0.832 (d) _{Re} – [31%]0.555 (p) _O	0.259
Re–O(1)	1.987	[34%]0.581 (d) _{Re} + [66%]0.814 (p) _O	[66%]0.814 (d) _{Re} – [34%]0.581 (p) _O	0.178
<i>cis</i> -Cl ₂ Cl-[ReOCl ₂ (3-ind)(PPh ₃)]				
Re–O(1)	1.981	[31%]0.560 (d) _{Re} + [69%]0.829 (p) _O	[69%]0.829 (d) _{Re} – [31%]0.560 (p) _O	0.208
Re–O(1)	1.981	[32%]0.568 (d) _{Re} + [68%]0.823 (p) _O	[68%]0.823 (d) _{Re} – [32%]0.568 (p) _O	0.212
[ReO(OMe)(hpbi) ₂]				
Re–O(1)	1.991	[30%]0.548 (d) _{Re} + [70%]0.836 (p) _O	[70%]0.836 (d) _{Re} – [30%]0.548 (p) _O	0.257
Re–O(1)	1.990	[31%]0.557 (d) _{Re} + [69%]0.831 (p) _O	[69%]0.831 (d) _{Re} – [31%]0.557 (p) _O	0.272
[ReOCl(hpbo) ₂]				
Re–O(1)	1.990	[31%]0.560 (d) _{Re} + [69%]0.829 (p) _O	[69%]0.829 (d) _{Re} – [31%]0.560 (p) _O	0.248
Re–O(1)	1.989	[32%]0.569 (d) _{Re} + [68%]0.823 (p) _O	[68%]0.823 (d) _{Re} – [32%]0.569 (p) _O	0.263
[ReOCl(hpbt) ₂]				
Re–O(1)	1.991	[31%]0.556 (d) _{Re} + [69%]0.831 (p) _O	[69%]0.831 (d) _{Re} – [31%]0.556 (p) _O	0.280
Re–O(1)	1.990	[32%]0.566 (d) _{Re} + [68%]0.825 (p) _O	[68%]0.825 (d) _{Re} – [32%]0.566 (p) _O	0.308
[ReOCl(hmpbt) ₂]				
Re–O(1)	1.990	[31%]0.561 (d) _{Re} + [69%]0.828 (p) _O	[69%]0.828 (d) _{Re} – [31%]0.561 (p) _O	0.250
Re–O(1)	1.988	[33%]0.572 (d) _{Re} + [67%]0.821 (p) _O	[67%]0.821 (d) _{Re} – [33%]0.572 (p) _O	0.287
[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]				
Re–O(1)	1.994	[30%]0.552 (sp ^{3.90} d) _{Re} + [70%]0.834 (sp ^{7.49}) _O	[70%]0.834 (sp ^{3.90} d) _{Re} – [30%]0.552 (sp ^{7.49}) _O	0.238
Re–O(1)	1.990	[31%]0.560 (d) _{Re} + [69%]0.829 (p) _O	[69%]0.829 (d) _{Re} – [31%]0.560 (p) _O	0.276
[ReO(PPh ₃)(hmbi) ₂] ⁺				
Re–O(1)	1.989	[30%]0.548 (d) _{Re} + [70%]0.837 (sp ^{5.84}) _O	[70%]0.837 (d) _{Re} – [30%]0.548 (sp ^{5.84}) _O	0.258
Re–O(1)	1.987	[34%]0.580 (d) _{Re} + [66%]0.814 (p) _O	[66%]0.814 (d) _{Re} – [34%]0.580 (p) _O	0.210
[ReO(py)(hmbi) ₂] ⁺				
Re–O(1)	1.994	[30%]0.552 (d) _{Re} + [70%]0.834 (p) _O	[70%]0.834 (d) _{Re} – [30%]0.552 (p) _O	0.263
Re–O(1)	1.989	[33%]0.573 (d) _{Re} + [67%]0.819 (p) _O	[67%]0.819 (d) _{Re} – [33%]0.573 (p) _O	0.226

Z analizy danych zawartych w tabelach 6.33 i 6.34 wynika, że we wszystkich związkach kompleksowych renu(V) , zarówno monopodstawionych $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ jak i dwupodstawionych $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$), wiązanie ren-tlen terminalny jest wiązaniem potrójnym.

Biorąc jednak pod uwagę liczbę naturalnych orbitali wiązania Re-O(1) wyznaczonych dla poszczególnych związków badane kompleksy możemy podzielić generalnie na dwie grupy, i) takie dla których w metodzie NBO zostały wykryte trzy naturalne orbitale wiązania Re-O(1) oraz ii) takie dla których metodą NBO zostały stwierdzone dwa naturalne orbitale wiązania Re-O(1) .

Analiza składu naturalnych orbitali wiązania Re-O(1) wyznaczonych dla tej pierwszej grupy związków pozwala stwierdzić, że jedno wiązanie ma charakter σ , a dwa pozostałe wiązania mają charakter π . Kontury naturalnych orbitali wiązania Re-O(1) wyznaczone metodą NBO dla przykładowego kompleksu $\text{cis-Cl}_2\text{Cl-ReOCl}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$ tej grupy prezentuje rysunek 6.24.

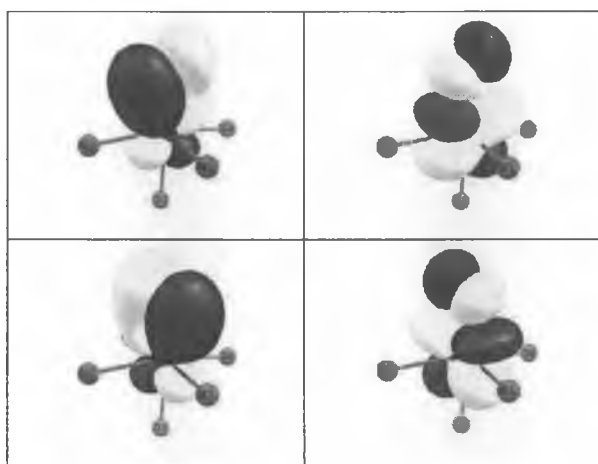


Rysunek 6.24. Kontury naturalnych orbitali wiązania Re-O(1) wyznaczone metodą NBO dla kompleksu $\text{cis-Cl}_2\text{Cl-ReOCl}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$.

Wiązanie $\sigma(\text{Re-O(1)})$ w tych związkach (tabela 6.33) powstaje w wyniku nakładania się zhybrydyzowanego orbitalu atomu renu (utworzonego przez orbitale s i d) oraz zhybrydowanego orbitalu atomu tlenu (utworzonego przez s i p). We wszystkich związkach tej

grupy wiązanie $\sigma(\text{Re}-\text{O}(1))$ jest silnie spolaryzowane w kierunku atomu tlenu. Udział metalu w wiązaniu $\sigma(\text{Re}-\text{O}(1))$ tych związków mieści się w przedziale 19–31%. Z kolei w tworzeniu wiązań $\pi(\text{Re}-\text{O}(1))$ biorą udział orbitale d atomu renu oraz orbitale p atomu tlenu. W porównaniu z wiązaniem $\sigma_{\text{Re}-\text{O}}$, wiązania $\pi_{\text{Re}-\text{O}}$ są słabiej spolaryzowane, a udział metalu w tych wiązaniach wynosi 26–35% (tabela 6.33)

W przypadku drugiej grupy związków, dla których metodą NBO wyznaczono jedynie dwa naturalne orbitale wiązania $\text{Re}-\text{O}(1)$ analiza ich składu pozwala stwierdzić, że mają one charakter wiązania π . Oba wiązania są silnie spolaryzowane w kierunku atomu tlenu, a w ich tworzeniu biorą udział orbitale d atomu renu oraz orbitale p atomu tlenu. Udział metalu w wiązaniach $\pi(\text{Re}-\text{O}(1))$ wynosi 30–34% (tabela 6.34). Kontury naturalnych orbitali wiązania $\text{Re}-\text{O}(1)$ dla przykładowego kompleksu należącego do tej grupy prezentuje rysunek 6.25.



Rysunek 6.25. Kontury naturalnych orbitali wiązania $\text{Re}-\text{O}(1)$ wyznaczone metodą NBO dla kompleksu $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$.

W przypadku tych związków wiązanie $\sigma(\text{Re}-\text{O}(1))$ ma charakter wiązania donorowo-akceptorowego. Terminalny ligand okso w tych związkach ma dwie wolne pary elektronowe, a gęstość elektronowa jednego z nich jest silnie zdelokalizowana na nie-Lewisowski orbital renu. W tabeli 6.35 została zawarta charakterystyka jednocentrowych orbitali wolnych par elektronowych ligandów okso, jak również charakter orbitali akceptorowych oraz wartości energii stabilizacji ΔE_{ij} wynikających z oddziaływania zajętych donorowych orbitali z pustymi (akceptorowymi) orbitalami. Poprawka drugiego rzędu w rachunku perturbacyjnym metody NBO wskazuje na silne oddziaływanie wolnych par elektronowych atomów tlenu z niezajętymi orbitalami atomów renu (d lub sd) oraz antywiązącymi orbitalami wiązań $\text{Re}-\text{O}(1)^*$. Wskazuje też na to wyraźne obniżenie gęstości elektronowej na orbitalach zajętych przez wolne pary elektronowe atomów tlenu oraz częściowe obsadzenie antywiązących orbitali wiązań $\text{Re}-\text{O}(1)$.

Tabela 6.35. Charakterystyka orbitali donorowych i akceptorowych oraz energie stabilizacji ΔE_{ij} dla związków kompleksowych $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$, $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4)$ i $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl}$.

Orbital donorowy	Obsadzenie	Orbital akceptorowy	ΔE_{ij} [kcal/mol]
<i>trans</i>-Cl,Cl-[ReOCl₂(hpbi)(PPh₃)]			
(sp ^{0.96}) _{O(1)}	1.913	LP*(2)Re(1) [(sp ^{0.23} d ^{0.65}) _{Re(1)}]	17.52
		LP*(4)Re(1) [(p) _{Re(1)}]	68.13
		RY*(1)Re(1) [(d) _{Re(1)}]	9.49
(sp ^{1.13}) _{O(1)}	1.574	LP*(2)Re(1) [(sp ^{0.23} d ^{0.65}) _{Re(1)}]	235.50
		LP*(4)Re(1) [(p) _{Re(1)}]	81.63
		BD*(1)Re(1)-P(1) [0.769 (sp ^{0.92} d ^{3.15}) _{Re(1)} - 0.639 (sp ^{2.36}) _{P(1)}]	14.14
<i>cis</i>-Cl,Cl-[ReOCl₂(2-quin)(PPh₃)]			
(sp ^{0.83}) _{O(1)}	1.907	LP*(2)Re(1) [(sp ^{0.30} d ^{1.37}) _{Re}]	10.86
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{2.90} d ^{0.38}) _{Re}]	16.06
		LP*(4)Re(1) [(p) _{Re}]	51.51
		RY*(1)Re(1) [(d) _{Re}]	10.40
(sp ^{1.80}) _{O(1)}	1.581	LP*(2)Re(1) [(sp ^{0.30} d ^{1.37}) _{Re}]	179.28
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{2.90} d ^{0.38}) _{Re}]	25.12
		LP*(4)Re(1) [(p) _{Re}]	55.57
		BD*(1)Re(1)-Cl(2) [0.825 (sp ^{1.04} d ^{4.01}) _{Re(1)} - (sp ^{2.97}) _{Cl(2)}]	10.27
<i>cis</i>-Cl,Cl-[ReOCl₂(3-ind)(PPh₃)]			
(sp ^{0.78}) _{O(1)}	1.903	LP*(3)Re(1) [(sp ^{3.32} d ^{0.44}) _{Re}]	24.06
		LP*(4)Re(1) [(p) _{Re}]	45.95
		RY*(1)Re(1) [(d) _{Re}]	10.29
(sp ^{2.29}) _{O(1)}	1.588	LP*(2)Re(1) [(sp ^{0.24} d ^{1.39}) _{Re}]	166.53
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{3.32} d ^{0.44}) _{Re}]	17.83
		LP*(4)Re(1) [(p) _{Re}]	47.68
[ReO(OMe)(hpbi)₂]			
(sp ^{0.70}) _{O(1)}	1.914	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	13.55
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	15.63
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	38.53
		LP*(7)Re(1) [(p) _{Re}]	9.18
(sp ^{2.61}) _{O(1)}	1.576	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	207.96
		LP*(3)Re(1) [(d) _{Re}]	12.31
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	56.44
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	11.82
		LP*(7)Re(1) [(p) _{Re}]	19.80
[ReOCl(hpbo)₂]			
(sp ^{0.75}) _{O(1)}	1.912	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	13.77
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{1.61}) _{Re}]	23.69
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	22.62
		LP*(6)Re(1) [(p) _{Re}]	24.27
(sp ^{1.86}) _{O(1)}	1.574	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	185.97
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{0.55} d ^{0.62}) _{Re}]	69.35
		LP*(4)Re(1) [(sp ^{1.61}) _{Re}]	37.80
		LP*(6)Re(1) [(p) _{Re}]	29.60
[ReOCl(hpbt)₂]			
(sp ^{0.50}) _{O(1)}	1.968	LP*(3)Re(1) [(d) _{Re}]	12.02
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	17.82
(sp ^{2.55}) _{O(1)}	1.604	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	85.66
		LP*(3)Re(1) [(d) _{Re}]	122.95
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	76.63

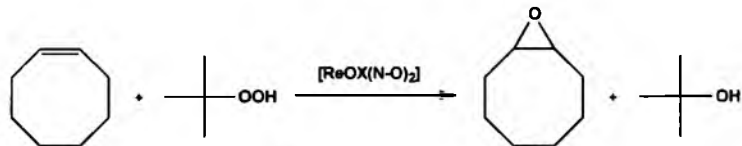
[ReOCl(hmpbta) ₂]			
(sp ^{0.74}) _{O(1)}	1.912	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	12.86
		LP*(4)Re(1) [(sp ^{1.93}) _{Re}]	22.79
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	21.45
		LP*(6)Re(1) [(p) _{Re}]	24.71
(sp ^{2.06}) _{O(1)}	1.580	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	181.22
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{0.47} d ^{0.58}) _{Re}]	68.07
		LP*(4)Re(1) [(sp ^{1.93}) _{Re}]	30.59
		LP*(6)Re(1) [(p) _{Re}]	31.03
[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]			
(sp ^{0.66}) _{O(1)}	1.914	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	15.22
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	13.43
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	44.42
		LP*(7)Re(1) [(p) _{Re}]	9.68
(sp ^{2.55}) _{O(1)}	1.573	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	223.96
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	59.73
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	17.43
		LP*(7)Re(1) [(p) _{Re}]	21.10
		LP*(9)Re(1) [sp ^{0.56} d ^{0.27}]	10.44
[ReO(hmbi) ₂ (PPh ₃) ⁺]			
(sp ^{0.78}) _{O(1)}	1.912	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	10.53
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{0.31} d ^{0.62}) _{Re}]	10.64
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	42.07
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	9.51
(sp ^{2.48}) _{O(1)}	1.588	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	181.51
		LP*(3)Re(1) [(sp ^{0.31} d ^{0.62}) _{Re}]	60.57
		LP*(4)Re(1) [(sp ^{2.41} d ^{0.18}) _{Re}]	12.63
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	15.86
		LP*(6)Re(1) [(p) _{Re}]	21.41
[ReO(hmbi) ₂ (py)] ⁺			
Orbital donorowy	Obsadzenie	Orbital akceptorowy	ΔE _{ij} [kcal/mol]
(sp ^{0.75}) _{O(1)}	1.914	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	12.24
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	14.62
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	39.41
		LP*(7)Re(1) [(p) _{Re}]	11.27
(sp ^{2.45}) _{O(1)}	1.591	LP*(2)Re(1) [(d) _{Re}]	200.23
		LP*(3)Re(1) [(d) _{Re}]	14.25
		LP*(4)Re(1) [(s) _{Re}]	60.80
		LP*(5)Re(1) [(p) _{Re}]	12.95
		LP*(7)Re(1) [(p) _{Re}]	21.85

6.8. Badania katalityczne wybranych kompleksów renu(V)

We współpracy z grupą badawczą Prof. N. Mösch-Zanetti z Karl-Franzens-Universität Graz zostały przeprowadzone wstępne badania aktywności katalitycznej 14 kompleksów [ReOX(N–O)₂] (X = Cl, OMe) w epoksydacji cyklooktenu, natomiast we współpracy z grupą badawczą Prof. A. C. da Silva Fernandes z Universidade Técnica de Lisboa przeprowadzone zostały badania aktywności katalitycznej 16 kompleksów [ReOX(N–O)(EPH₃)₂] w redukcji sulfotlenków.

6.8.1. Epoksydacja cyklooktenu

Aktywność katalityczna kompleksów [ReOX(N–O)₂] była badana w reakcji epoksydacji cyklooktenu za pomocą wodoronadtlenku *tert*-butylu (rysunek 6.26)



Rysunek 6.26. Reakcja epoksydacji *cis*-cyklooktenu na katalizatorach renowych [ReOX(N–O)₂] przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu jako źródła tlenu.

Wyniki epoksydacji *cis*-cyklooktenu prowadzonej przy zastosowaniu kompleksów [ReOX(N–O)₂] jako katalizatorów zostały przedstawione w tabeli 6.37.

Tabela 6.37. Wyniki epoksydacji *cis*-cyklooktenu na katalizatorach renowych [ReOX(N–O)₂] przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu jako źródła tlenu.

Katalizator	<i>t</i> [h]	cyOxid [%]	Selektywność epoksydu [%]	Produkt uboczny [%]
[ReOCl(hpbo) ₂]	0.5	16	97	0
	3	36		0
	20	62		2 [a]
	27	74		3 [a]
[ReOCl(hpbt) ₂]	1	4	96	0
	3	22		1 [a]
	7.5	59		2 [a]
	23	75		4 [a]
[ReOCl(hmpbta) ₂]	5	61	84	2 [a], 4 [b]
	21	50		5 [a], 11 [b]
[ReO(OMe)(2-quin) ₂]	1	33	>99	-
	2.75	56		
	19	69		
	25	68		
[ReO(OMe)(4-OMe-2-quin) ₂]	4	7	>99	-
	24	16		
[ReO(OMe)(8-quin) ₂]	4	17	>99	-
	24	34		
[ReO(OMe)(1-isoquin) ₂]	4	45	>99	-
	24	68		

[ReOCl(1-isoquin) ₂]	4 24	13 52	98	2 ^[a]
[ReO(OMe)(2-pic) ₂]	0.5 5 21	4 26 62	>99	-
[ReOCl(pic) ₂]	0.5 5 21	4 21 58	98	2 ^[a]
[ReO(OMe)(2,5-dipic) ₂]	1 3 22	0 13 55	>99	-
[ReOCl(3-ind) ₂]	0.5 5 21	22 41 59	98	2 ^[a]

^[a] produkt uboczny: cyklooktan-1,2-diol (cyDiole)

^[b] produkt uboczny: *tert*-butoksycyklooktan (cyOtBu)

Z danych zawartych w tabeli 6.37 wynika, że prawie wszystkie kompleksy renu(V) typu [ReOX(N–O)₂] katalizują reakcję epoksydacji, a ich aktywność katalityczna wyraźnie zależy od rodzaju N,O-donorowego liganda, tzn. jego elektronowych i sterycznych właściwości.

Najniższą aktywność katalityczną wykazywały kompleksy zawierające w sferze koordynacji 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol – [ReOCl(hpbi)₂] i [ReO(OMe)(hpbi)₂]. W tym przypadku konwersja cyklooktenu do epoksydu wynosiła zaledwie 3%, a okres indukcji był bardzo długi, około 3 godzin. Stosunkowo niską aktywność katalityczną zaobserwowano także dla związków [ReO(OMe)(4-OMe-2-quin)₂] i [ReO(OMe)(8-quin)₂], gdzie stopień konwersji cyklooktenu wynosił odpowiednio 16 i 34%. W przypadku pozostałych katalizatorów renowych konwersja cyklooktenu do epoksycyklooktanu wynosiła pomiędzy 53 a 75% i była porównywalna z wartościami literaturowymi stwierdzonymi dla analogicznych katalizatorów renowych (rozdział 3.1.4.1). Podobnie jak w przypadku poprzednio badanych kompleksów renu(V), i dla tych związków nie zaobserwowano 100% konwersji cyklooktenu do epoksycyklooktanu. Najprawdopodobniej jest to rezultatem dezaktywacji katalizatora.

Szczegółowa analiza danych zawartych w tabeli 6.36 pozwala zauważyć wyraźne różnice w aktywności katalitycznej w grupie związków [ReOX(N–O)₂] z azolowymi ligandami zawierającymi fenolową grupą hydroksylową. Podczas gdy kompleksy [ReOX(hpbi)₂] (X = Cl, OMe) nie katalizują reakcji epoksydacji cyklooktenu za pomocą TBHP, to związki [ReOCl(hpbo)₂] i [ReOCl(hpbt)₂] wykazują najwyższą aktywność katalityczną ze wszystkich badanych kompleksów. Z kolei, konwersja cyklooktenu w reakcji

katalizowanej przez $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$ wynosiła około 50%. Związek ten wyróżniał się tym, że w bardzo krótkim czasie osiągane były stosunkowo wysokie wydajności epoksycyklooktanu (61% po 5 godzinach) po czym wydajność konwersji cyklooktenu spadała osiągając 50% po 21 godzinach. Ten spadek wydajności epoksycyklooktanu wyjaśnić można tworzeniem się dodatkowych produktów ubocznych – cyklooktan-1,2-diolu i *tert*-butoksycyklooktanu. Selektowność reakcji katalizowanej przez $[\text{ReOCl}(\text{hmpbt})_2]$ wynosiła 84%. Natomiast dla kompleksów $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ selektowność była wyraźnie większa i wynosiła odpowiednio 97% i 96%. W obydwu przypadkach, obok epoksycyklooktanu wykryto jedynie niewielkie ilości cyklooktan-1,2-diolu.

Aktywność katalityczna kompleksów $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ z kątowym ugrupowaniem $\{\text{O}=\text{Re}-\text{X}\}^{2+}$ zawierających ligandy z grupą karboksylanową w niewielkim stopniu zależy od rodzaju N,O-donorowego liganda. W porównaniu z $[\text{ReOCl}(\text{hpbo})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{hpbt})_2]$ konwersja cyklooktenu w reakcji katalizowanej związkami $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ jest niższa i wynosi od 52% dla $[\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})_2]$ do 69% w przypadku $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{1-isoquin})_2]$.

Interesującym jest porównanie aktywności katalitycznej kompleksów różniących się rodzajem liganda X^- . W przypadku związków $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{2-pic})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{2-pic})_2]$ nie obserwuje się większych różnic odnośnie ich właściwości katalitycznych. Natomiast dla związków $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{1-isoquin})_2]$ i $[\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})_2]$ zauważa się wyraźne różnice jeżeli chodzi o aktywność początkową. Kompleks $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{1-isoquin})_2]$ wykazuje wyższą aktywność początkową niż analog chlorkowy $[\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})_2]$. Konwersja cyklooktenu przy zastosowaniu tego pierwszego kompleksu wynosi 45% po 4 godzinach, podczas gdy związek $[\text{ReOCl}(\text{1-isoquin})_2]$ dawał konwersję cyklooktenu z wydajnością 13%.

Zaskakującym jest natomiast obserwowanie wyraźnych różnic w zakresie aktywności katalitycznej w grupie kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ z liniowym ugrupowaniem $\{\text{O}=\text{Re}-\text{OMe}\}^{2+}$. Związki $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{4-OMe-2-quin})_2]$ (16%) i $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{8-quin})_2]$ (34%) mniej efektywnie katalizują reakcję epoksydacji cyklooktenu w porównaniu z kompleksem $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{2-quin})_2]$ (69%). Ten ostatni związek wyróżniał się również tym, że w bardzo krótkim czasie osiągany był wysoki stopień konwersji cyklooktenu (56%, po czasie 2,75 godziny). Dla kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ z ligandami zawierającymi grupę karboksylanową stwierdzono najwyższą selektowność (>99%) nie wykrywając żadnych produktów ubocznych. Natomiast selektowność w przypadku kompleksów chlorkowych $[\text{ReOCl}(\text{N-O})_2]$ wynosiła 98%.

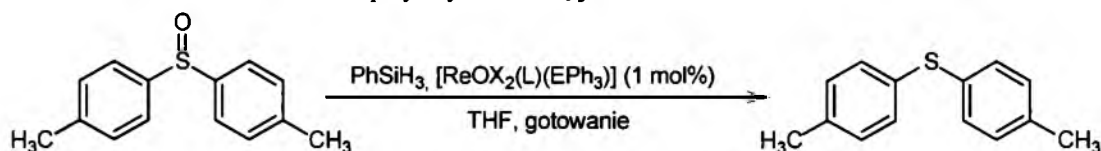
Wstępne badania katalityczne pokazują, że właściwości katalityczne związków typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ zależą zarówno od geometrii kompleksu jak i również od rodzaju

N,O-donorowego liganda. W mniejszym stopniu na ich aktywność wpływa rodzaj liganda X^- . Pełne wyjaśnienie w zakresie aktywności katalitycznej tych związków wymaga dalszych i bardziej szczegółowych badań. Badania te będą kontynuowane w ramach nawiązanej współpracy z Uniwersytetem Karola Franciszka w Gruz.

6.8.1. Redukcja sulfotlenków do siarczków

Kompleksy $[ReOX_2(N-O)(EPh_3)]$ ($X = Cl, Br; E = P, As$) badane były jako katalizatory redukcji sulfotlenków do siarczków. Na wstępie zbadano redukcję sulfotlenku dwu(-p-tolilu) do siarczku dwu(-p-tolilu) za pomocą $PhSiH_3$. Wyniki redukcji sulfotlenku dwu(-p-tolilu) za pomocą $PhSiH_3$ prowadzonej przy zastosowaniu kompleksów $[ReOX_2(N-O)(EPh_3)]$ jako katalizatorów zostały przedstawione w tabeli 6.38.

Tabela 6.38. Redukcja sulfotlenku dwu(-p-tolilu) katalizowana przez $[ReOX_2(L)(EPh_3)]$ przy użyciu $PhSiH_3$ jako reduktora^[a]



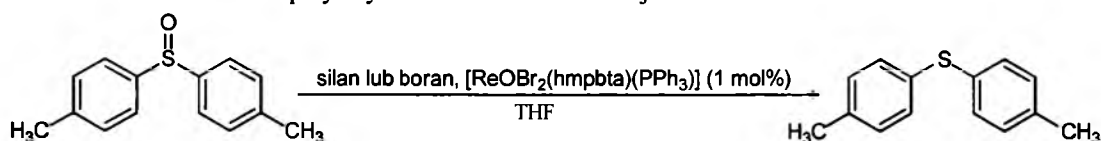
Katalizator	Czas	Wydajność (%)
$[ReOCl_2(hmpbt)(PPh_3)]$	30 min	98
$[ReOBr_2(hmpbt)(PPh_3)]$	15 min	99
$[ReOCl_2(hmpbt)(AsPh_3)]$	33 min	97
$[ReOBr_2(hmpbt)(AsPh_3)]$	25 min	99
$[ReOCl_2(hpbt)(PPh_3)]$	2 godz	99
$[ReOBr_2(hpbt)(PPh_3)]$	15 min	96
$[ReOCl_2(hpbt)(AsPh_3)]$	50 min	98
$[ReOBr_2(hpbt)(AsPh_3)]$	10 min	90
$[ReOCl_2(hpbo)(PPh_3)]$	58 min	96
$[ReOBr_2(hpbo)(PPh_3)]$	12 min	99
$[ReOCl_2(hpbo)(AsPh_3)]$	2h 30 min	98
$[ReOBr_2(hpbo)(AsPh_3)]$	20 min	99
$[ReOCl_2(hpbi)(PPh_3)]$	24 godz	97
$[ReOBr_2(hpbi)(PPh_3)]$	27 min	98
$[ReOCl_2(hpbi)(AsPh_3)]$	4 godz	98
$[ReOBr_2(hpbi)(AsPh_3)]$	24 godz	96
bez katalizatora	24 godz	brak reakcji

^[a] Reakcje były prowadzone przy zastosowaniu 1.0 mmol sulfotlenku, 100 mol% $PhSiH_3$ i 1 mol% kompleksu renu(V).

Z analizy danych zawartych tabeli 6.38 wynika, że wszystkie kompleksy $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPH}_3)]$ efektywnie katalizują redukcję sulfotlenku dwu(*p*-tolilu) dając doskonałe wydajności siarczku $\geq 90\%$. Zauważa się też pewne różnice w aktywności katalitycznej pomiędzy kompleksami chlorkowymi a bromkowymi. Te drugie efektywniej katalizują redukcję sulfotlenku dwu(*p*-tolilu). Najszybciej redukcja sulfotlenku dwu(*p*-tolilu) zachodziła w obecności katalizatorów zawierających ligand Hhmpbta. Z tego też względu dalsze, bardziej szczegółowe badania przeprowadzone zostały tylko dla katalizatora $[\text{ReOBr}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)]$.

W następnym etapie zbadano redukcję sulfotlenku dwu(*p*-tolilu) w obecności $[\text{ReOBr}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$ przy zastosowaniu różnych silanów i boranów jako reduktorów (tabela 6.39). Zastosowano następujące reduktory: fenylosilan, dimetylofenylosilan, trietylosilan, trifenylosilan i polimetylohydrosiloksan (PMHS).

Tabela 6.39. Redukcja sulfotlenku dwu(*p*-tolilu) katalizowana przez $[\text{ReOBr}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$ przy użyciu silanów lub boranów jako reduktorów^[a]



Reduktor	Reduktor (mol %)	Temperatura	Czas	Wydajność (%)
PhSiH ₃	100	t.w.	15 min	99
PhSiH ₃	100	t.p.	5 godz	99
PMHS	0.30	t.w.	20 min	99
PhMe ₂ SiH	100	t.w.	24 godz	99
Et ₃ SiH	100	t.w.	24 godz	45
Ph ₃ SiH	100	t.w.	24 godz	10
HBpin	100	t.w.	15 min	99
HBpin	100	t.p.	24 godz	62
HBcat	100	t.w.	1 godz	74
brak reduktora	—	t.w.	24 godz	5

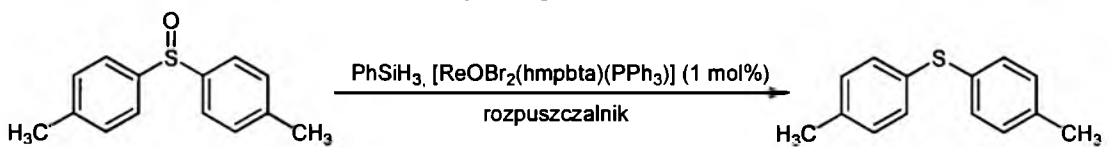
^[a] Reakcje były prowadzone przy zastosowaniu 1.0 mmol sulfotlenku i 1 mol% $[\text{ReOBr}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$.

Badania pokazały, że spośród zastosowanych silanów najbardziej efektywnymi reduktorami sulfotlenku dwu(*p*-tolilu) były fenylosilan i PMHS. Dawały one siarczek dwu(*p*-tolilu) z 99% wydajnością odpowiednio po 15 i 20 minutach. Wydajność 99% uzyskano także przy użyciu dimetylofenylosilanu, ale redukcja zachodziła po 24 godzinach. Z kolei, trietylosilan lub trifenylosilan dawały wyraźnie niższe wydajności siarczku dwu(*p*-tolilu), odpowiednio 45% i 10%. Z dwóch przebadanych boranów HBpin i HBcat

jako reduktorów lepszy okazał się HBpin. Dawał on większe wydajności siarczku dwu(-p-tolilu) w krótszym czasie.

W kolejnym etapie zbadano wpływ rozpuszczalnika na redukcję sulfotlenku dwu(-p-tolilu) przy użyciu PhSiH₃ (tabela 6.40). Zastosowano następujące rozpuszczalniki THF, toluen, benzen, chloroform, chlorek metylenu i acetonitryl. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku prowadzenia reakcji w temperaturze wrzenia THF.

Tabela 6.40. Redukcja 4-metylofenylosulfotlenku katalizowana przez [ReOBr₂(hmpbta)(PPh₃)] w różnych rozpuszczalnikach^[a]

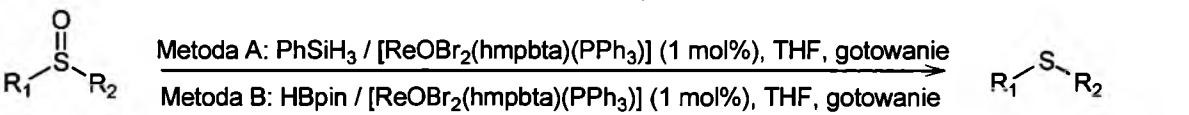


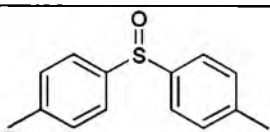
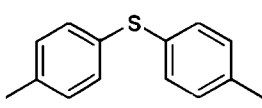
Rozpuszczalnik	Temperatura	Czas	Wydajność (%)
THF	t.w.	15 min.	99
THF	t.p.	5 godz.	95
Toluen	t.w.	15 min.	96
Benzen	t.w.	25 min.	95
CHCl ₃	t.w.	50 min.	93
CH ₂ Cl ₂	t.w.	1 godz.	97
CH ₃ CN	t.w.	24 godz.	91

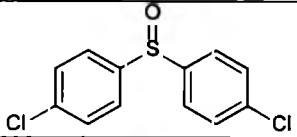
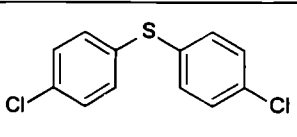
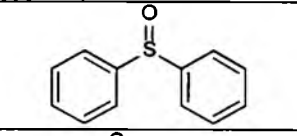
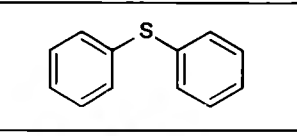
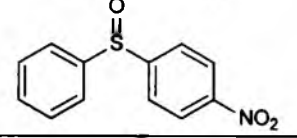
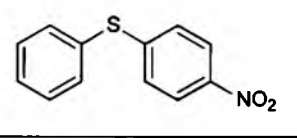
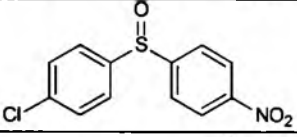
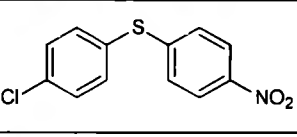
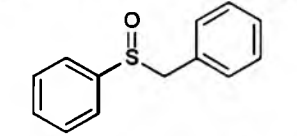
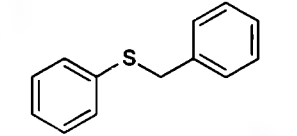
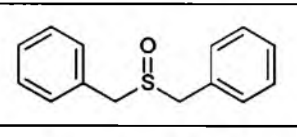
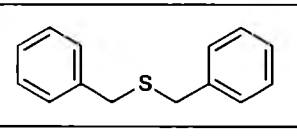
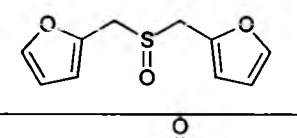
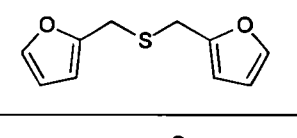
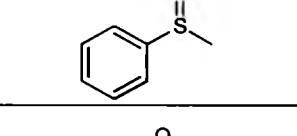
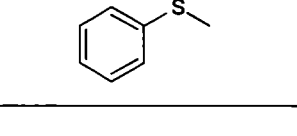
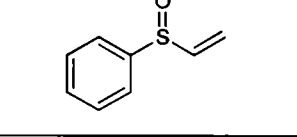
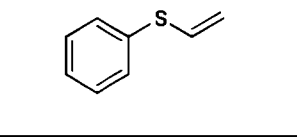
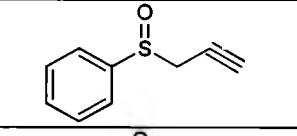
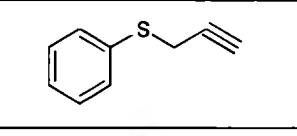
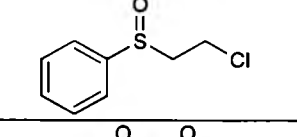
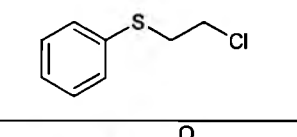
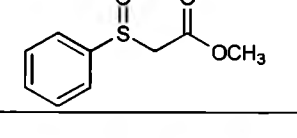
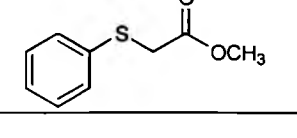
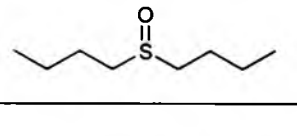
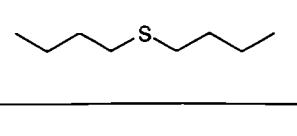
^[a] Reakcje były prowadzone przy zastosowaniu 1.0 mmol sulfotlenku, 100 mol% PhSiH₃ i 1 mol% [ReOBr₂(hmpbta)(PPh₃)].

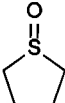

Następnie zbadano redukcję szerokiej gamy sulfotlenków stosując dwa układy katalityczne: PhSiH₃/[ReOBr₂(hmpbta)(PPh₃)] i HBpin/[ReOBr₂(hmpbta)(PPh₃)]. W obydwu przypadkach reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia THF. Wyniki tych badań zostały przedstawione w tabeli 6.41.

Tabela 6.41. Redukcja sulfotlenków katalizowana przez [ReOBr₂(hmpbta)(PPh₃)] przy użyciu PhSiH₃ i HBpin jako reduktorów ^[a]



Substrat	Produkt	Metoda	Czas	Wydajność (%)
		A	15 min	99
		B	15 min	99

		A	25 min	92
		B	15 min	97
		A	35 min	95
		B	20 min	98
		A	30 min	93
		B	40 min	91
		A	25 min	91
		B	1 godz	98
		A	15 min	94
		B	30 min	94
		A	30 min	95
		B	15 min	99
		A	30 min	86
		B	30 min	77
		A	15 min	90
		B	15 min	93
		A	2 godz 30 min	95
		B	24 h	89
		B	30 min	90 ^b
		A	1 godz 15 min	76
		B	30 min	70
		A	18 min	80
		B	45 min	90
		A	30 min	81
		B	50 min	70
		A	12 min	100 ^[c]
		B	18 min	100 ^[c]

		A	10 min	100 ^[c]
		B	35 min	100 ^{[b],[c]}

^[a] Reakcje były prowadzone przy zastosowaniu 1.0 mmol sulfotlenku, 1 mol% $[\text{ReOBr}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)]$ i 100 mol% PhSiH_3 lub 100 mol% HBpin.

^[b] Reakcja była prowadzona przy 200 mol% HBpin.

^[c] Konwersja była wyznaczona w opaciu o ^1H NMR.

Badania potwierdzają wysoką aktywność katalityczną $[\text{ReOBr}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)]$ w redukcji sulfotlenków zawierających zarówno podstawniki elektronoakceptorowe i elektronodonorowe. Dobre rezultaty osiągnięto również w przypadku redukcji sulfotlenków zawierających kilka grup funkcyjnych ($-\text{Cl}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{NO}_2$), wiązania podwójne lub potrójne czy pierścienie furfuryłowe.

7. PODSUMOWANIE

W pracy doktorskiej przedstawiłem wyniki moich badań nad oksokompleksami renu(V) z N,O-donorowymi ligandami chelatowymi.

W rezultacie przeprowadzonych badań opracowałem metody syntezy i otrzymałem w formie monokrystalicznej 7 nowych kompleksów typu $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]$, 15 kompleksów typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$) oraz związki $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4)$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$. Do syntezy tych kompleksów zastosowałem trzy prekursorzy $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$. Związek $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ został po raz pierwszy zastosowany jako prekursor w syntezie kompleksów renu(V) z N,O-donorowymi ligandami chelatowymi, co umożliwiło mi opracowanie zupełnie nowej metody syntezy związków typu $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$. Zaletami tej metody są: duża wydajność, krótki czas reakcji (1–2 h) oraz wytrącanie się kompleksów $[\text{ReO}(\text{OMe})(\text{N-O})_2]$ w postaci krystalicznej z mieszaniny reakcyjnej, co daje możliwość łatwego wydzielenia i oczyszczenia produktu przez proste odsączenie. Badania pokazały, że większość N,O-donorowych ligandów reaguje z $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ dając kompleksy typu $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}$). W inny sposób z prekursorami $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_3)(\text{SMe}_2)]$ i $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ reagowały ligandy oparte na pierścieniu benzimidazolowym, 2-(hydroksymetylo)benzimidazol i 2-(2'-hydroksyfenylo)benzimidazol, dając odpowiednio $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{PPh}_3)](\text{ReO}_4) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $[\text{ReO}(\text{hmbi})_2(\text{py})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$. Połączenia te należą do związków bardzo rzadko spotykanych w chemii koordynacyjnej renu. W CSD (Cambridge Structural Database, Wersja 5.33) znaleziono tylko 2 struktury o wzorze $[\text{ReO}(\text{N-O})_2(\text{L})]\text{X}$, w którym N–O oznacza jednoujemny bidentny N,O-donorowy ligand chelatowy, a L jest obojętnym monodentnym ligandem, a mianowicie $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2](\text{OTf})$ i $[\text{ReO}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})_2](\text{OTf})$, natomiast związek $[\text{ReO}(\text{hpbi})_2(\text{Hhpbi})]\text{Cl}$ jest pierwszym kompleksem renu(V) typu $[\text{ReO}(\text{N-O})_2(\text{HN-O})]\text{X}$, gdzie N–O są bidentnymi ligandami N,O-donorowymi, a HN–O jest monodentnym ligandem O-donorowym.

Za duże osiągnięcie uważam także otrzymanie połączeń $[\text{ReO}(\text{OMe})(2\text{-quin})_2]$, $[\text{ReO}(\text{OMe})(4\text{-OMe-2-quin})_2]$ i $[\text{ReO}(\text{OMe})(8\text{-quin})_2]$ wykazujących bardzo rzadko spotykany w tej grupie związków typ izomerii konstytucyjnej – z dwoma ligandami chelatowymi w płaszczyźnie ekwatorialnej i ugrupowaniem liniowym $\{\text{O}=\text{Re}-\text{OMe}\}^{2+}$. Pomijając nasze wyniki badań ten typ izomerii został potwierdzony rentgenostrukturalnie

tylko dla kompleksu $[\text{ReO}(\text{H}_2\text{O})(\text{hoz})_2](\text{OTf})$ ($\text{Hhoz} = 2\text{-(2'-hydroksyfenylo)-2-oksazolina}$) przez M. Abu-Omara w 2004 roku. Ważnym osiągnięciem było również otrzymanie, rozdzielenie i porównanie właściwości form izomerycznych kompleksu $[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$.

Dla wszystkich otrzymanych kompleksów w sposób jednoznaczny wyznaczyłem strukturę molekularną za pomocą metody rentgenowskiej analizy strukturalnej, a wyniki badań strukturalnych przedyskutowałem w połączeniu z rezultatami badań spektroskopowych, uzyskując pełną charakterystykę otrzymanych kompleksów. Badania pokazały, że kompleksy $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ pod względem strukturalnym stanowią stosunkowo jednorodną grupę. We wszystkich tych związkach atom centralny ma otoczenie pseudooktaedryczne, a N,O-donorowy ligand koordynuje w sposób bidentny chelatowy do jonu centralnego. W pozycji *trans* do liganda okso w $[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ znajduje się atom tlenu bidentnego liganda N,O-donorowego. Jest to rezultatem efektu *trans* liganda okso. Częsteczka PPh_3 , będąca ligandem σ -donorowo/ π -akceptorowym przyjmuje pozycję *cis* w stosunku do liniowego ugrupowania $\text{O}_t\text{-Re-O}$, co umożliwia przeniesienie gęstości elektronowej z niewiążącego orbitalu $5d_{xy}$ atomu centralnego na nieobsadzone antywiążące orbitale trifenylofosfiny i dodatkowo stabilizuje ugrupowanie $\text{O}_t\text{-Re-O}$. Ligandy chlorkowe w tej grupie połączeń preferują ułożenie *cis* względem siebie. Geometria *trans* ligandów chlorkowych jest wyjątkowo rzadko spotykana. W badanej przeze mnie grupie związków liniowe ułożenie jonów chlorkowych zostało stwierdzone tylko w jednym przypadku *trans*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$, będącym produktem ubocznym (obok *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{hpbi})(\text{PPh}_3)]$ będącego produktem głównym). Badania pokazały też pewne różnice strukturalne pomiędzy kompleksami *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z ligandami zawierającymi fenolową i alkoholową grupę hydroksylową a związkami *cis*- $\text{Cl,Cl-}[\text{ReOCl}_2(\text{N-O})(\text{PPh}_3)]$ z kwasami karboksylowymi. Większe odchylenia od idealnej geometrii oktaedrycznej obserwowane są dla kompleksów z ligandami z grupą karboksylową, które wykazują słabsze właściwości σ -donorowe i związane są słabszym wiązaniem z atomem Re(V) . Ligandy chlorkowe w tej grupie związków są silniej związane z centralnym atomem metalu, a tym samym mocniej odpychane przez ugrupowanie Re-O_t . W kompleksach z kwasami karboksylowymi delokalizacja gęstości elektronowej w ugrupowaniu $\text{O}_t\text{-Re-O}$ jest mniejsza niż w przypadku związków zawierających ligandy z alkoholową i fenolową grupą hydroksylową. We wszystkich tych połączeniach obserwuje się występowanie strukturalnego efektu *trans* cząsteczki trifenylofosfiny, w rezultacie którego

wiązanie Re–Cl *trans* w stosunku do atomu fosforu cząsteczki PPh₃ jest dłuższe od wiązania Re–Cl *trans* w stosunku do atomu azotu liganda chelatowego.

Bardziej różnorodną grupą pod względem strukturalnym okazały się związki typu [ReOX(N–O)₂] (X = Cl, OMe). O rozmieszczeniu N,O-donorowych ligandów względem siebie w kompleksach [ReOX(N–O)₂] wydają się decydować w głównej mierze czynniki elektronowe ligandów N,O-donorowych. Kompleksy wykazujące rzadko spotykaną izomerię z dwoma ligandami N,O-donorowymi w płaszczyźnie ekwatorialnej zawierają ligandy chelatowe oparte na pierścieniu chinolinowym. Tworzeniu się izomerów tego typu wydaje się sprzyjać także obecność grupy metokso w położeniu *trans* względem liganda okso. Pozostałe ligandy N,O-donorowe tworzą połączenia koordynacyjne [ReOX(N–O)₂], w których w pozycjach ekwatorialnych znajdują się dwa atomy azotu i atom tlenu pochodzące od dwóch N,O-donorowych ligandów chelatowych, a także ligand chlorkowy lub metokso, natomiast pozycje aksjalne zajmują terminalny ligand okso i atom tlenu liganda chelatowego. We wszystkich kompleksach, za wyjątkiem [ReOCl(2-bim)₂], atomy azotu ligandów chelatowych są ułożone względem siebie *cis*. Kompleks [ReOCl(2-bim)₂] wykazuje rzadziej spotykane w [ReOX(N–O)₂] rozmieszczenie *trans* atomów azotu ligandów N,O-donorowych.

Zastosowanie obliczeń kwantowo-mechanicznych pozwoliło mi na wyznaczenie rozkładu gęstości elektronowej, energetycznych poziomów orbitali molekularnych, udziału orbitali atomowych w zajętych i niezajętych orbitalach molekularnych oraz określenie energii i siły oscylatora dozwolonych przejść elektronowych. W oparciu o obliczone przejścia elektronowe przedstawiłem szczegółową dyskusję widm elektronowych badanych związków kompleksowych. Celem pełniejszego zrozumienia charakteru oddziaływania ren–ligand okso w kompleksach renu(V) przeprowadziłem analizę NBO (*Natural Bond Orbital Analysis*). We wszystkich kompleksach renu(V) wiązanie ren–ligand okso jest wiązaniem potrójnym. Metodą NBO wykryto trzy lub dwa naturalne orbitale wiązania Re–O_t. W przypadku trzech wykrytych naturalnych orbitali wiązania Re–O_t jedno wiązanie ma charakter σ , a dwa pozostałe wiązania mają charakter π . W przypadku związków, dla których wyznaczono dwa naturalne orbitale wiązania Re–O_t analiza ich składu pozwala stwierdzić, że mają one charakter π . Wiazanie σ w tych związkach ma charakter donorowo-akceptorowy.

Korelacja wyników różnych metod, w tym zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, umożliwiła mi wnikliwą analizę właściwości spektroskopowych oraz struktury molekularnej i elektronowej tych związków.

W ramach niniejszej pracy zostały również przeprowadzone badania aktywności katalitycznej dla wybranych kompleksów renu(V). Badania te zostały wykonane w ramach

współpracy z grupami badawczymi Prof. N. C. Mösch-Zanetti z Karl-Franzens-Universität Graz oraz Prof. A. C. da Silva Fernandes z Universidade Técnica de Lisboa. Związki typu $[\text{ReOX}(\text{N-O})_2]$ z dwoma ligandami chelatowymi były testowane jako katalizatory epoksydacji cyklooktenu. Badania pokazały, że prawie wszystkie kompleksy renu(V) katalizują reakcję epoksydacji, a ich aktywność katalityczna wyraźnie zależy od rodzaju liganda N,O-donorowego i geometrii kompleksu. W mniejszym stopniu na ich aktywność wpływa rodzaj liganda X^- . Dla większości katalizatorów renowych konwersja cyklooktenu do epoksycyklooktanu wynosiła pomiędzy 53 a 75% i była porównywalna z wartościami literaturowymi stwierdzonymi dla analogicznych katalizatorów renowych. Z kolei kompleksy typu $[\text{ReOX}_2(\text{N-O})(\text{EPh}_3)]$ były testowane jako katalizatory redukcji szerokiej gamy sulfotlenków przy zastosowaniu różnych reduktorów i w różnych rozpuszczalnikach. Najwyższą aktywność katalityczną stwierdzono dla kompleksu $[\text{ReOBr}_2(\text{hmpbt})(\text{PPh}_3)]$ w tetrahydrofuranie przy zastosowaniu PhSiH_3 jako reduktora.

Badania w zakresie katalizy będą kontynuowane w ramach projektu badawczego drugiej edycji konkursu PRELUDIUM finansowanego przez NCN (nr UMO-2011/03/N/ST5/04522) pt.: "Oksokompleksy renu(V) jako nowe katalizatory reakcji przeniesienia atomu tlenu i epoksydacji olefin". Planuje zbadanie właściwości katalitycznych wszystkich otrzymanych przeze mnie związków. W ramach współpracy z grupą badawczą Prof. N. C. Mösch-Zanetti z Uniwersytetu Karola Franciszka w Grazu kompleksy renu(V) będą w dalszym ciągu testowane jako katalizatory reakcji epoksydacji cyklooktenu. Mam zamiar także zbadać aktywność katalityczną tych kompleksów w reakcjach redukcji N-tlenków amin do amin. Te ostatnie badania będą realizowane w ramach współpracy z grupą badawczą Prof. A. C. da Silva Fernandes z Uniwersytetu Technicznego w Lizbonie.

8. LITERATURA

- [1] W. Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1980.
- [2] L. Kolditz, *Chemia nieorganiczna. Część 2.*, PWN, Warszawa 1994.
- [3] F.A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, *Chemia Nieorganiczna. Podstawy* PWN, Warszawa 1995.
- [4] M. Gielen, E. R. T. Tiekink, *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents: The Use of Metals in Medicine*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005.
- [5] W. A. Volkert, T. J. Hoffman, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2269.
- [6] P. Blower, *Dalton Trans.*, (2006) 1705.
- [7] U. Abram, R. Alberto, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (2006) 1486.
- [8] J. R. Dilworth, S. J. Parrott, *Chem. Soc. Rev.*, 27 (1998) 43.
- [9] S. C. Sousa, I. Cabrita, A. C. Fernandes, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 5641.
- [10] G. Du, M. M. Abu-Omar, *Curr. Org. Chem.*, 12 (2008) 1185.
- [11] Y. Kuninobu, K. Takai, *Chem. Rev.*, 111 (2011) 1938.
- [12] W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.*, 30 (1997) 169.
- [13] M. Mauro, E. Quartapelle Procopio, Y. Sun, C.-H. Chien, D. Donghi, M. Panigati, P. Mercandelli, P. Mussini, G. D'Alfonso, L. De Cola, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 2607.
- [14] X. Lia, D. Zhanga, W. Lia, B. Chua, L. Hana, T. Lia, Z. Sua, J. Zhua, Y. Chena, Z. Huc, P. Leic, Z. Zhangc, *Opt. Mater.*, 31 (2009) 1173.
- [15] A. Kumar, S. S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, 252 (2008) 922.
- [16] S. S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, 230 (2002) 171.
- [17] S. S. Sun, A. J. Lees, *Chem. Commun.*, (2000) 1687.
- [18] T. Mizuno, T. Fukumatsu, M. Takeuchi, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1 (2000) 407.
- [19] M. Bakir, J. A. M. McKenzie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 32 (1997) 3571.
- [20] A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.*, 177 (1998) 3.
- [21] A. J. Lees, *Comments Inorg. Chem.*, 17 (1995) 319.
- [22] A. S. Polo, M. K. Itokazu, M. K. Frin, A. O. T. Patrocínio, N. Y. M. Iha, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 1669.
- [23] S. S. Sun, A. J. Lees, *Organometallics*, 21 (2002) 39.
- [24] R. Argazzi, E. Bertolasi, C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 6885.

- [25] S. S. Sun, E. Robson, N. Dunwoody, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (2000) 201.
- [26] A. Fernandez-Acebes, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 5 (1999) 3285.
- [27] J. Zhang, B.W.-K. Chu, N. Zhu, V.W.-W. Yam, *Organometallics*, 26 (2007) 5423.
- [28] V.W.W. Yam, Y. Yang, H.P. Yang, K.K. Cheung, *Organometallics*, 18 (1999) 5252.
- [29] O. Briel, K. Sunkel, I. Krossing, H. Noth, E. Schmalzlin, K. Meerholz, C. Brauchle, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 483.
- [30] K. A. Conner, R. A. Walton, [w:] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (red.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, 4 (1987) 186.
- [31] U. Abram, [w:] *Comprehensive Coordination Chemistry II*, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (red.), Elsevier, 5 (2004) 271.
- [32] Y. Kuninobu, K. Takai, *Chem. Rev.*, 111 (2011) 1938.
- [33] M. Panigati, M. Mauro, D. Donghi, P. Mercandelli, P. Mussini, L. De Cola, G. D'Alfonso, *Coord. Chem. Rev.*, 256 (2012) 1621.
- [34] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 2093.
- [35] N. J. Lundin, A. G. Blackman, K. C. Gordon, D. L. Officer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 2582.
- [36] A. El Nahhas, C. Consani, A. M. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Zális, M. Chergui, A. Vlček Jr., *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 2932.
- [37] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 536.
- [38] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, 69 (1986) 1990.
- [39] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 96 (1996) 171.
- [40] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J. R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics*, 16 (1997) 5724.
- [41] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006) 2966.
- [42] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [43] D. P. Lydon, T. R. Spalding, J. F. Gallagher, *Polyhedron*, 22 (2003) 1281.
- [44] C. Kremer, *Commun. Inorg. Synth.*, 1 (2013) 8.
- [45] R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 4745.

- [46] R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 4242.
- [47] R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 1064.
- [48] A. Cuevas, R. Chiozzzone, , C. Kremer, L. Suescun, A. W. Mombrú, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano, J. Faus, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 7823.
- [49] A. Cuevas, C. Kremer, L. Suescun, S. Russi, A. W. Mombrú, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Dalton Trans.*, (2007) 5305.
- [50] P. J. Blower, A. S. K. Lam, M. J. O'Doherty, A. G. Kettle, F. F. Knapp Jr, *Eur. J. Nucl. Med.*, 25 (1998) 613.
- [51] P. J. Blower, A. G. Kettle, M. J. O'Doherty, A. J. Coakley, F. F. Knapp Jr, *Eur. J. Nucl. Med.*, 27, 1405 (2000).
- [52] W. A. Volkert, E. A. Deutsch, [w:] M. J. Abrams, B. A. Murrer (red.), *Advances in Metals in Medicine*, JAI Press, 1993.
- [53] P. J. Blower, J. Singh, S. E. M. Clarke, M. M. Bisunadan, M. J. Went, *J. Nucl. Med.*, 31 (1990) 768.
- [54] I. A. Beattie, P. J. Jones, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2318.
- [55] W. A. Hermann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 27 (1988) 394.
- [56] W. A. Hermann, W. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 30 (1991) 1636.
- [57] C. C. Romao, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3197.
- [58] H. Espenson, *Chem. Commun.*, (1999) 479.
- [59] S. Owens, J. Arias, M. M. Abu-Omar, *Catal. Today*, 55 (2000) 317.
- [60] P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, P. Stravopoulos, K. Mertis, *J. Mol. Catal. A*, 240 (2005) 27.
- [61] F. E. Kühn, A. M. Santos, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.*, (2005) 2483.
- [62] D. Musumeci, D. Sica, F. Zollo, *Curr. Org. Synth.*, 2 (2005) 1.
- [63] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 500 (1995) 149.
- [64] J. Rudolph, L. K. Reddy, J. P. Chiang, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6189.
- [65] M. M. Abu-Omar, L. D. McPherson, J. Arias, V. M. Béreau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 4310.
- [66] G. M. Lobmaier, G. D. Frey, D. E. Dewhurst, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Organometallics*, 26 (2007) 6290.

- [67] A. Sachse, N. C. Mösch-Zanetti, G. Lyashenko, J. W. Wielandt, K. Most, J. Magull, F. Dall'Antonia, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 7129.
- [68] G. Rouschias, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1966) 465.
- [69] D. E. Grove, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1966) 1224.
- [70] B. D. Sherry, R. N. Loy, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4510.
- [71] M.S. Ram, J.T. Hupp, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 130.
- [72] U. Mazzi, E. Roncari, R. Rossi, V. Bertolasi, O. Traverso, L. Magon, *Transition Met. Chem.*, 5 (1980) 289.
- [73] M. M. Abu-Omar, *Chem. Commun.*, (2003) 2102.
- [74] L. D. McPherson, M. Drees, S. I. Khan, T. Strassner, M. M. Abu-Omar, *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 4036.
- [75] B. Machura, R. Kruszynski, *Polyhedron*, 26 (2007) 2957.
- [76] B. Machura, J. Kusz, *Polyhedron*, 27 (2008) 187.
- [77] B. Machura, J. Kusz, D. Tabak, R. Kruszynski, *Polyhedron*, 28 (2009) 493.
- [78] J. Arias, C. R. Newlands, M. M. Abu-Omar, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 2185.
- [79] A. Schrockeneder, P. Traar, G. Raber, J. Baumgartner, F. Belaj, Nadia C. Mosch-Zanetti, *Inorg. Chem.*, 48 (2009) 11608.
- [80] S. Gatto, T. I. A. Gerber, G. Bandoli, J. Perils, J. G. H. du Preez, *Inorg. Chim. Acta*, 269 (1998) 235.
- [81] K. Panneerselvam, T.-H. Lu, S.-F. Tung, P. Chattopadhyay, J.-M. Lo, C.-S. Chung, *Acta Cryst. C* 55 (1999) 1802.
- [82] G. Bandoli, A. Dolmella, T. I. A. Gerber, D. Mpinda, J. Perils, J. G. H. du Preez, *J. Coord. Chem.*, 55 (2002) 823.
- [83] T. I. A. Gerber, D. G. Luzipo, P. Mayer, *J. Chem. Crystallogr.*, 35 (2005) 39.
- [84] P. Traar, J. A. Schachner, L. Steiner, A. Sachse, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 1983.
- [85] E. Shuter, H. R. Hoveyda, V. Karunaratne, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 368.
- [86] T. I. A. Gerber, J. Bruwer, G. Bandoli, J. Perils, J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 2189.
- [87] S. Chattopadhyay, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (2003) 1358.
- [88] G. Gilli, M. Sacerdotti, V. Bertolasi, R. Rossi, *Acta Cryst. B* 38 (1982) 100.
- [89] B. Jeżowska-Trzebiatowska, *Coord. Chem. Rev.*, 3 (1968) 255.
- [90] B. Jeżowska-Trzebiatowska, J. Hanuza, *J. Mol. Struct.*, 19 (1973) 109.

- [91] J. Kaleciński, T. Mikulski, M. Rudolf, J. Ziółkowski (red.), *Problemy i metody chemii koordynacyjnej*, PWN, Warszawa – Wrocław, 1981.
- [92] B. Jeżowska-Trzebiatowska, S. Wajda, M. Baluka, *J. Struct. Chem.*, 8 (1967) 519.
- [93] B. Jeżowska-Trzebiatowska, L. Natkaniec, *J. Struct. Chem.*, 8 (1967) 524.
- [94] G. Sienel, R. Rieth, K. T. Rowbottom, *Epoxides*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley–VCH, Weinheim, 2000.
- [95] *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [96] *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, 2002.
- [97] K. R. Grünwald, G. Saischek, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 7162.
- [98] R. H. Holm, J. P. Donahue, *Polyhedron*, 12 (1993) 571.
- [99] M. K. Chan, S. Mukund, A. Kletzin, M. W. W. Adams, D. C. Rees, *Science*, 267 (1995) 1463.
- [100] M. K. Johnson, D. C. Rees, M. W. W. Adams, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2817.
- [101] J. H. Enemark, C. G. Young, *Adv. Inorg. Chem.*, 40 (1993) 1.
- [102] B. E. Schultz, R. Hille, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 827.
- [103] C. G. Young, [w:] B. Meunier (red.), *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*, Imperial College Press, London, 2000.
- [104] J. P. Caradonna, P. R. Reddy and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2139.
- [105] B. E. Schultz, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4244.
- [106] L. J. Laughlin and C. G. Young, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 1050.
- [107] Z. Xiao, M. A. Bruck, J. H. Enemark, C. G. Young, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 7508.
- [108] P. D. Smith, A. J. Millar, C. G. Young, A. Ghosh, P. Basu, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 9298.
- [109] B. S. Lim, M. W. Willer, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 8343.
- [110] R. R. Conry, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 4862.
- [111] M. M. Abu-Omar, S. I. Khan, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 4979.
- [112] J. H. Espenson, *Coord. Chem. Rev.*, 249 (2005) 329.
- [113] M. M. Abu-Omar, E. H. Appelman, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 7751.
- [114] S. N. Brown, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 12119.
- [115] K. P. Gable, E. C. Brown, *Organometallics*, 19 (2000) 944.
- [116] R. V. Burg, *J. Appl. Toxicol.* 15 (1995) 237.

- [117] E. T. Urbansky, M. R. Schock, *J. Environ. Manage.*, 56 (1999) 79.
- [118] B. E. Logan, *Biorem. J.*, 2 (1998) 69.
- [119] D. C. Herman, W. T. Frankenberger, *J. Environ. Qual.*, 28 (1999) 1018.
- [120] W. Wallace, S. Beshear, D. Williams, S. Hospadar, *J. Indust. Microbiol. Biotechnol.*, 20 (1998) 126.
- [121] C. K. Chambliss, M. A. Odom, C. R. Martin, B. A. Moyer, S. H. Strauss, *Inorg. Chem. Commun.*, 1 (1998) 435.
- [122] B. Gu, G. M. Brown, L. Maya, M. J. Lance, B. A. Moyer, *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 3363.
- [123] W. R. King, C. S. Garner, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 29.
- [124] T. W. Kallen, J. E. Earley, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1152.
- [125] A. Adin, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1230.
- [126] M. Hahn, K. Wiegardt, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 3977.
- [127] G. A. Amadei, J. E. Earley, *Croat. Chem. Acta*, 74 (2001) 601.
- [128] R. C. Thompson, G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 562.
- [129] J. E. Early, D. C. Tofan, G. A. Amadie, [w:] E. T. Urbansky (red.), *Perchlorate in the Environment*, ACS, Washington, DC, 2000.
- [130] H. Taube, *ACS Symp. Ser.*, 198 (1982) 151.
- [131] J. H. Espenson, [w:] E. T. Urbansky (red.), *Perchlorate in the Environment*, ACS, Washington, DC, 2000.
- [132] B. S. Lim and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 1920.
- [133] K.-M. Sung and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 1931.
- [134] N. Ueyama, H. Oku and A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 7310.
- [135] G. C. Tucci, J. P. Donahue and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 1602.
- [136] M. M. Abu-Omar, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 6239.
- [137] Y. Zhang, K. D. Hurley, and J. R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 1534.
- [138] K. D. Hurley, J. R. Shapley, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 2044.
- [139] K. D. Hurley, Y. Zhang, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 14172.
- [140] U. Mazzi, E. Roncari, R. Rossi, V. Bertolasi, O. Traverso, L. Magon, *Trans. Met. Chem.*, 5 (1980) 289.
- [141] E. Roncari, U. Mazzi, R. Rossi, A. Duatti, L. Magon, *Trans. Met. Chem.*, 6 (1981) 169.
- [142] T. I. A. Gerber, J. Bruwer, G. Bandoli, J. Perilsaand, J. G. H. du Preez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1995) 2189.

- [143] T. I. A. Gerber, J. Perils, J. G. H. Du Preez, G. Bandoli, *Acta Cryst. C* 53 (1997) 217.
- [144] X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 306 (2000) 113.
- [145] X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, 308 (2000) 80.
- [146] G. Bandoli, A. Dolmella, T. I. A. Gerber, D. Mpinda, J. Perils, J. G. H. du Preez, *J. Coord. Chem.*, 55 (2002) 823.
- [147] L. D. McPherson, V. M. Béraeu, M. M. Abu-Omar, *Inorg. Synth.*, 34 (2002) 54.
- [148] B. Machura, J. O. Dzięgielewski, S. Michalik, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, J. Kusz, *Trans. Met. Chem.*, 28 (2003) 939.
- [149] T. I. A. Gerber, Z. R. Tshentu, S. Garcia-Granda, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 56 (2003) 1093.
- [150] T. I. A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 57 (2004) 1419.
- [151] Y. Miyashita, T. Ohashi, A. Imai, N. Amir, K. Fujisawa, K. Okamoto, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6 (2005) 660.
- [152] A. M. Kirillov, M. Haukka, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro, *Adv. Synth. Catal.*, 347 (2005) 1435.
- [153] T. I. A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 59 (2006) 1055.
- [154] T. I. A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 59 (2006) 1521.
- [155] A. Abrahams, T. I. A. Gerber, D. R. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 60 (2007) 2207.
- [156] B. Machura, S. Michalik, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron*, 26 (2007) 2837.
- [157] B. Machura, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron*, 26 (2007) 3455.
- [158] B. Machura, R. Kruszynski, *Polyhedron*, 26 (2007) 3686.
- [159] A. Sachse, N. C. Mosch-Zanetti, G. Lyashenko, J. W. Wielandt, K. Most, J. Magull, F. Dall'Antonia, A. Pal, R. Herbst-Irmer, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 7129.
- [160] B. Machura, J. Kusz, *Polyhedron*, 27 (2008) 366.
- [161] B. Machura, J. Kusz, *Polyhedron*, 27 (2008) 923.
- [162] B. Machura, J. Milek, J. Kusz, J. Nycz, D. Tabak, *Polyhedron*, 27 (2008) 1121.
- [163] B. Machura, J. Milek, R. Kruszynski, J. Kusz, J. Mroziński, *Polyhedron*, 27 (2008) 1262.
- [164] B. Machura, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron*, 27 (2008) 1679.
- [165] B. Terfassa, P. Traar, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, V. J. T. Raju, N. Megersa, N. Retta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2011) 4434.
- [166] B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka, I. Gryca, I. Nawrot, R. Kruszynski, *Struct. Chem.*, 22 (2011) 765.

- [167] P. Traar, J. A. Schachner, L. Steiner, A. Sachse, M. Volpe, N. C. Mosch-Zanetti, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 1983.
- [168] B. Machura, J. Kusz, D. Tabak, *Struct. Chem.*, 20 (2009) 361.
- [169] T. I. A. Gerber, D. Luzipo, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 57 (2004) 1345.
- [170] P. B. Dias, M. E. Minas da Piedade, J. A. Martinho Simões; *Coord. Chem. Rev.* 135/136 (1994) 737.
- [171] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *Organometallics*, 9 (1990) 1206.
- [172] J. M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3899.
- [173] S. R. Flechter, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1073.
- [174] V. Bertolasi, M. Sacerdoti, G. Gilli, U. Mazzi, *Acta Cryst.*, B38 (1982) 426.
- [175] M. Sacerdoti, V. Bertolasi, G. Gilli, A. Duatti, *Acta Cryst.*, C40 (1984) 968.
- [176] CrysAlis Pro 2010, Oxford Diffraction Ltd., Oxfordshire, UK.
- [177] SCALE3 ABSPACK 2010, Oxford Diffraction Ltd., Oxfordshire, UK.
- [178] G. M. Sheldrick, (1997). SHELX97. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany.
- [179] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A64 (2008) 112.
- [180] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
- [181] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino,

- G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, GAUSSIAN-09 Inc, Wallingford CT, 2009.
- [182] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [183] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.
- [184] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 299.
- [185] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.*, 97 (1997) 119.
- [186] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 2257.
- [187] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 28 (1973) 213.
- [188] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 3654.
- [189] T. Clark, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, 4 (1983) 294.
- [190] R. Krishnam, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 650.
- [191] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.*, 197 (1992) 499.
- [192] J. Gancheff, C. Kremer, E. Kremer, O. N. Ventura, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 580 (2002) 107.
- [193] J. S. Gancheff, P. A. Denis, F. E. Hahn, *Spectrochim. Acta, Part A*, 76 (2010) 348.
- [194] M. E. Casida, [w:] J. M. Seminario (red.), *Recent Developments and Applications in Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier, Amsterdam – New York, 1996.
- [195] M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 107 (1997) 3032.
- [196] M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 286 (1998) 253.
- [197] B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 5151.
- [198] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 117 (2002) 43.
- [199] NBO Version 3.1, E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold.

- [200] F. Weinhold, C. R. Landis, Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor Acceptor Perspective, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [201] S. Majumder, A. Bhattacharya, J. P. Naskar, P. Mitra, S. Chowdhury, *Inorg. Chim. Acta*, (2013) w druku.
- [202] B. Machura, J. O. Dziegielewski, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Polyhedron*, 22 (2003) 2869.
- [203] Q. X. Liu, F. B. Xu, Q. S. Li, X. S. Zeng, X. B. Leng, Z. Z. Zhang, *Chin. J. Chem.*, 20 (2002) 878.
- [204] I. Booysen, T. I. A. Gerber, P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 61 (2008) 1525.
- [205] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2009.
- [206] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 33 (1980) 227.
- [207] G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer-Verlag, 1994.
- [208] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.* B46 (1990) 256.
- [209] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34 (1995) 1555.
- [210] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, 1999.
- [211] P. M. Wojciechowski. *Wiad. Chem.*, 3/4 (2006) 59.

8. SPIS PUBLIKACJI AUTORA*

Prace opublikowane

- [1] **M. Wolff**, L. Munoz, A. François, C. Carrayon, A. Seridi, N. Saffon, C. Picard, B. Machura, E. Benoist, *Dalton Trans*, (2013).
- [2] B. Machura, **M. Wolff**, E. Benoist, *Inorg. Chem. Commun.*, 29 (2013) 101.
- [3] B. Machura, **M. Wolff**, W. Cieřlik, R. Musiol, *Polyhedron*, 51 (2013) 263.
- [4] B. Machura, **M. Wolff**, E. Benoist, *J. Organomet. Chem.* 724 (2013) 82.
- [5] W. Cieslik, R. Musiol, J. Nycz, J. Jampilek, M. Vejsova, **M. Wolff**, B. Machura, J. Polanski, *Bioorg. Med. Chem.* 20 (2012) 6960.
- [6] B. Machura, **M. Wolff**, M. Penkala, *Polyhedron* 44 (2012) 156.
- [7] B. Machura, **M. Wolff**, D. Tabak, J.A. Schachner, N.C. Mösch-Zanetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 3764.
- [8] B. Machura, **M. Wolff**, I. Gryca, R. Kruszynski, *Polyhedron* 40 (2012) 93.
- [9] B. Machura, **M. Wolff**, D. Tabak, Y. Ikeda, K. Hasegawa, *Polyhedron* 39 (2012) 76.
- [10] B. Machura, **M. Wolff**, W. Kowalczyk, R. Musiol, *Polyhedron* 33 (2012) 388.
- [11] B. Machura, I. Gryca, **M. Wolff**, *Polyhedron* 31 (2012) 128.
- [12] B. Machura, **M. Wolff**, I. Gryca, J. Palion, K. Michalik, *Polyhedron* 30 (2011) 2275.
- [13] B. Machura, **M. Wolff**, E. Benoist, C. Carrayon, N. Saffon, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 3068.
- [14] B. Machura, **M. Wolff**, J. Palion, R. Kruszynski, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 1358.
- [15] B. Machura, **M. Wolff**, J. Palion, A. řwitlicka, I. Nawrot, K. Michalik, *Struct. Chem.* 22 (2011) 1053.
- [16] B. Machura, **M. Wolff**, A. řwitlicka, I. Gryca, I. Nawrot, *Struct. Chem.* 22 (2011) 765.
- [17] B. Machura, **M. Wolff**, A. řwitlicka, J. Palion, R. Kruszynski, *J. Mol. Struct.* 994 (2011) 256.
- [18] B. Machura, **M. Wolff**, I. Gryca, *Inorg. Chim. Acta* 370 (2011) 7.
- [19] A. Seridi, **M. Wolff**, A. Boulay, N. Saffon, Y. Coulais, C. Picard, B. Machura, E. Benoist, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 238.
- [20] B. Machura, **M. Wolff**, I. Gryca, J. Mroziński, *Polyhedron* 30 (2011) 354.
- [21] B. Machura, **M. Wolff**, I. Gryca, *Polyhedron* 30 (2011) 142.

- [22] B. Machura, A. Świtlicka, **M. Wolff**, D. Tabak, R. Musioł, J. Polański, R. Kruszynski, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 731.
- [23] B. Machura, **M. Wolff**, A. Świtlicka, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 17.
- [24] B. Machura, **M. Wolff**, A. Świtlicka, I. Gryca, *Polyhedron* 29 (2010) 2381.
- [25] B. Machura, **M. Wolff**, A. Świtlicka, R. Kruszynski and J. Mroziński, *Struct. Chem.*, 21 (2010) 761.
- [26] B. Machura, **M. Wolff**, I. Gryca, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 904.
- [27] B. Machura, A. Świtlicka, **M. Wolff**, R. Kruszynski, *Polyhedron* 29 (2010) 2061.
- [28] B. Machura, **M. Wolff**, J. Kusz, *Polyhedron* 29 (2010) 1619.
- [29] B. Machura, A. Świtlicka, **M. Wolff**, J. Kusz, R. Kruszynski, *Polyhedron* 28 (2009) 3999.
- [30] B. Machura, A. Świtlicka, **M. Wolff**, J. Kusz, *Struct. Chem.* 20 (2009) 911.
- [31] B. Machura, **M. Wolff**, J. Kusz, R. Kruszynski, *Polyhedron* 28 (2009) 2949.
- [32] B. Machura, **M. Wolff**, A. Świtlicka, R. Kruszynski, J. Kusz, *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 789.
- [33] B. Machura, **M. Wolff**, R. Kruszynski, J. Mroziński, J. Kusz, *Polyhedron* 28 (2009) 2377.
- [34] B. Machura, A. Świtlicka, **M. Wolff**, J. Kusz, R. Kruszynski, *Polyhedron* 28 (2009) 1348.
- [35] B. Machura, **M. Wolff**, R. Kruszynski, J. Kusz, *Polyhedron* 28 (2009) 1211.
- [36] R. Kruszyński, B. Machura, **M. Wolff**, J. Kusz, J. Mroziński, A. Bieńko, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1369.

Prace przyjęte do druku

- [1] B. Machura, M. Wolff, J. Palion, E. Benoist, *Inorg. Chim. Acta.* (2013) ...

Prace wysłane do opublikowania

- [1] S. C. A. Sousa, J. R. Bernando, **M. Wolff**, B. Machura, A. C. da Silva Fernandez, *Adv. Synt. Catal.* (2013), wysłana...
- [2] B. Machura, **M. Wolff**, E. Benoist, J. A. Schachner, N. C. Mösch-Zanetti, *Dalton Trans.* (2013), wysłana...

* publikacje wchodzące w skład pracy doktorskiej zaznaczono niebieską czcionką

Udział w konferencjach naukowych

- krajowych:

25 – 27 czerwca 2009 r.	51 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2 postery)
24 – 26 czerwca 2010 r.	52 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2 postery)
14–18 września 2010 r.	53 zjazd PTChem i SITPChem, Gliwice (1 poster)
30 czerwiec – 1 lipiec 2011 r.	53 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2 postery)

- międzynarodowych:

6–10 grudnia 2010 r.	XVII Zimowa Międzynarodowa Szkoła Chemii Koordynacyjnej, Karpacz (1 poster)
2–4 lipiec 2012 r.	GPOL 2012, Toulouse (1 poster)
3–7 grudnia 2012 r.	XVIII Zimowa Międzynarodowa Szkoła Chemii Koordynacyjnej, Karpacz (1 wystąpienie ustne)